

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de doutorado

**Desenvolvimento de métodos para
determinação de elementos traço com
diferentes preparos de amostras por ICP-MS
e HR-CS AAS e avaliação da capacidade do
HR-CS AAS em promover a determinação da
razão isotópica de Li**

Tarcísio Silva de Almeida

Florianópolis – SC
2016

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traço com diferentes preparos de amostras por ICP-MS e HR-CS AAS e avaliação da capacidade do HR-CS AAS em promover a determinação da razão isotópica de Li

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química

Tarcísio Silva de Almeida

Orientador: Dr. Daniel L. G. Borges

Florianópolis, 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Almeida, Tarcisio Silva de
/ Tarcisio Silva de Almeida ; orientador, Daniel
Lazaro Gallindo Borges - Florianópolis, SC, 2016.
100 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Química Analítica. 3. Preparo de amostra.
4. ICP-MS. 5. HR-CS AAS. I, Borges, Daniel Lazaro
Gallindo. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Tarcísio Silva de Almeida

Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traço com diferentes preparos de amostras por ICP-MS e HR-CS AAS e avaliação da capacidade do HR-CS AAS em promover a determinação da razão isotópica de Li

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis-SC, 05 de abril de 2016.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química – UFSC

Banca Examinadora:

Prof. Daniel L. G. Borges, Dr.
Orientador
UFSC

Prof.^a Marcia Messias Silva,
Dr.^a
UFRGS

Prof.^a Maria das Graças
Andrade Korn, Dr.^a
UFBA

Prof.^a Cristiane Luisa Jost, Dr.^a
UFSC

Prof. Eduardo S. Chaves, Dr.
UTFPR – Ponta Grossa

Prof. José Roberto Bertolino,
Dr.
UFSC

Agradecimentos

Aos meus pais Maria José e “Chico” e irmãos Jaqueline, Liliane, Tarciano e Thomas, além do cunhado Alysson por todo apoio mesmo na distância.

Ao Professor Daniel L. G. Borges pela orientação, amizade e apoio durante todo o período do doutorado.

Às Professoras Vera Frescura e Tatiane Maranhão pelo incentivo e por sempre batalharem pelo bem estar do laboratório.

Ao Professor Rennan G. O. Araujo por toda a parceria e auxílio em todos os momentos de necessidade.

A todos os amigos em Sergipe que mesmo na distância apoiaram essa fase da minha vida. E a todos os bons amigos que fiz em Santa Catarina que também, de alguma forma, proporcionaram incentivos para este fim.

Aos amigos do Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa, Rodolpho, Jefferson, Graziela, Dayane, Adriana, Juliano, Victor, Patricia, Thebne, Ghislayne, Lucilene, Pacheco, Beatriz, Letícia, Leticia, Jessee, Julia, Jairo, Rui, pela parceria e momentos de descontração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, bem como todos os professores do Departamento de Química.

Às Instituições financiadoras pelo suporte financeiro, Capes, CNPq e Petrobras.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram, incentivaram ou promoveram condições para que eu pudesse alcançar este objetivo.

Resumo

Os procedimentos tradicionais de preparo de amostras para determinações de elementos traço por espectrometria atômica e de massa, em geral, são laboriosos e necessitam de elevado consumo de tempo, além das possíveis perdas de analito e contaminação. Neste contexto, alternativas de preparo de amostra são importantes. Dessa forma, na primeira parte, o objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos para a determinação de elementos traço empregando extração, amostragem por suspensão e análise direta de sólidos. Por extração, foi desenvolvido um método para a determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb por extração ácida assistida por ultrassom e análise por ICP-MS em amostras de tabaco, em que o método constou do uso de meio extrator contendo HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de exposição ao ultrassom de 30 minutos. Também foi desenvolvido um procedimento para a determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento, realizando a introdução das amostras na forma de suspensão e análise por HR-CS ETAAS, com procedimento otimizado de forma multivariada. A otimização das temperaturas de pirólise e atomização indicaram as melhores condições em 1100 e 2700 °C, respectivamente, com uso de modificador; e a otimização multivariada das condições do preparo das amostras indicou extrações em meio de HNO_3 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, HF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com 20 minutos no ultrassom. Por fim, foram desenvolvidos métodos para a determinação de Be, Cd e Pb por análise direta de sólidos associada a HR-CS ETAAS em amostras de material particulado atmosférico, resultando em métodos livres de interferências, mesmo com uma forte absorção da radiação por parte de moléculas nas regiões espectrais analisadas. Os métodos desenvolvidos eliminaram a necessidade de etapas longas e laboriosas de preparo, promovendo a obtenção de resultados com qualidade analítica de forma rápida e simplificada, além de promover uma diminuição considerável do uso de reagentes químicos, sendo que foram obtidos limites de detecção baixíssimos de 0,001, 0,001 e 0,004 ng m^{-3} para Be, Cd e Pb, respectivamente.

Em uma segunda parte, foi estudada a capacidade do HR-CS AAS em promover a determinação da razão isotópica para Li. Para isso, foram usadas soluções padrão com diferentes composições isotópicas de Li avaliando a região próxima a 670,7845 nm, onde verificou-se que apesar do instrumento não possuir resolução suficiente, foi possível apontar linhas analíticas em 670,7673 e 670,8146 nm para os isótopos

^7Li e ^6Li , respectivamente, determinados de forma simultânea. Estas linhas foram aplicadas para a determinação da razão isotópica de Li em sedimento, sendo que os resultados apresentaram concordância com os valores certificados, e coerência com as abundâncias isotópicas naturais.

Palavras chave: extração, suspensão, amostragem sólida, HR-CS AAS, ICP-MS.

Abstract

The traditional sample preparation procedures for trace element determination by atomic and mass spectrometry, in general, are laborious and require large release time, and can result in loss of analyte and contamination. In this context, sample preparation alternatives are important proposals. Thus, in the first part, the aim of this study was to develop methods for the determination of trace elements using extraction, slurry sampling and direct solid sampling. For extraction, a method was developed for the determination of Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni and Pb by ultrasound assisted acid extraction and analysis by ICP-MS in tobacco samples, wherein the method consisted of using mean extractor containing HNO_3 0.7 mol L^{-1} , with time of exposure to ultrasound in 30 minutes. Also, a procedure was developed for the simultaneous determination of Cr and Ti in sediment samples, performing the introduction of the samples by slurry form and analyzed by HR-CS ETAAS with optimized procedure for multivariate way. The optimization of the pyrolysis and atomization temperatures indicated the best conditions at 1100 and 2700°C, respectively, with Pt as modifier; and the preparation conditions by multivariate optimization indicated extractions using HNO_3 0.4 mol L^{-1} , HF 0.1 mol L^{-1} , with 20 minutes in the ultrasound. Finally, methods have been developed for the determination of Be, Cd and Pb by direct solid sampling associated with HR-CS ETAAS for airborne particulate matter samples, where the methods were free of interferences, even with a strong absorption of radiation by molecules in the analyzed spectral regions. The developed methods eliminated the need for long and laborious steps of preparation, promoting the achievement of results with analytical quality, in a fast and simplified form, as well as promoting a considerable decrease in the use of chemical reagents, and have obtained very low detection limits of 0.001, 0.001 and 0.004 ng m^{-3} for Be, Cd and Pb, respectively.

In a second part, it has been studied the HR-CS AAS ability to promote the isotopic ratio for Li. For this purpose, standard solution with different isotope compositions of Li were used, evaluating the region near 670.7845 nm, which was verified that despite the instrument do not have sufficient resolution, it was possible to identify analytical lines in 670.7670 and 670.8146 nm for the isotopes ^7Li and ^6Li , respectively, simultaneously determined. These lines were applied to measure the isotopic ratio of Li in sediment samples, and the results

showed agreement with the certified values, and consistency with natural isotopic abundances.

Key words: extraction, slurry, solid sampling, HR-CS ETAAS, ICP-MS.

Lista de Figuras

Figura 1. Sistema automatizado para inserção direta de amostras sólidas no forno de grafite em ETAAS. Na etapa (a), o braço mecânico leva a plataforma para a balança para tara; em (b), retorna para adição da amostra, c) retorna para o forno e, em seguida, d) introduz no forno de grafite.	13
Figura 2. Representação do espectro de absorção atômica dos isótopos de Li que ocorrem na região próxima a 670,8 nm.	21
Figura 3. Efeito do tempo de exposição da suspensão à energia de ultrassom sobre as concentrações normalizadas em relação ao maior valor de concentração para elementos traço no sobrenadante em amostra de tabaco com massa de 100 mg em HNO ₃ 1,4 mol L ⁻¹ (n=3).	28
Figura 4. Efeito da concentração de HNO ₃ sobre a concentração normalizada em relação ao maior valor, para elementos traço no sobrenadante em amostra de tabaco com massa de 100 mg, tempo de sonicação de 30 min (n=3).	29
Figura 5. Efeito do fator de diluição sobre o sinal normalizado em relação ao maior valor, para os isótopos dos analitos monitorados no sobrenadante de uma amostra de tabaco, com massa de 100 mg, tempo de sonicação 30 min e HNO ₃ 0,7 mol L ⁻¹ . As soluções com fatores de diluição de: a) 1:10, b) 1:20 e c) 1:50 (v/v), foram introduzidas continuamente no instrumento	30
Figura 6. Espectros resolvidos temporalmente obtidos por HR-CS ETAAS analisando a) um padrão aquoso contendo 50 µg L ⁻¹ de Cr e 7,5 mg L ⁻¹ of Ti, e b) uma amostra de sedimento marinho, ambos empregando as temperaturas de 1100°C e 2700°C de pirólise e atomização, respectivamente, na presença de 1,0 µg de Pt como modificador em solução.	41
Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para a) Cr e b) Ti, usando um padrão aquoso contendo Cr 50 µg L ⁻¹ e Ti 1,0 mg L ⁻¹ , com e sem uso de plataforma ou de modificador.	42
Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e atomização obtidas para uma amostra de sedimento para a) Ti b) Cr, nas condições com e sem uso de modificador e sem uso de plataforma.	43
Figura 9. Gráfico de Pareto obtido pelo planejamento experimental multivariado para a otimização das concentrações de (1) HNO ₃ e (3) HF e do tempo de homogeneização (2) para preparo de suspensões de	

sedimento visando a determinação simultânea de Cr e Ti por HR-CS AAS.....	45
Figura 10. Gráfico de resposta do planejamento fatorial para a interação entre as duas variáveis significativas para o preparo das suspensões de amostras de sedimento, HNO ₃ e HF.	46
Figura 11. Curvas de pirólise e atomização obtidos para uma amostra de PM ₁₀ sem e com uso de modificador químico (Zr para Be e Pd/Mg para Cd e Pb), considerando o sinal normalizado em relação à massa.	54
Figura 12. Espectros tridimensionais obtidos para a análise de uma amostra de PM ₁₀ nas condições do programa de temperaturas descrito na Tabela 12, para a) Pb com modificador, b) e sem modificador; c) e para Cd com modificador d) e sem modificador.	56
Figura 13. Gráfico obtido pela análise de uma amostra de PM ₁₀ para a determinação de Cd com temperatura de atomização em 1900°C e uso de Pd/Mg 1 g L ⁻¹ como modificador químico.	57
Figura 14. Espectro tridimensional obtido pela análise de uma amostra de PM ₁₀ na condição do programa de temperatura descrito para Be na Tabela 13, mostrando o fundo estruturado causado pela presença de SiO nas condições de análise.	58
Figura 15. Espectro das vizinhanças da linha de Be em 234,8610, demonstrando a presença de fundo estruturado causado pela absorção da energia eletromagnética per moléculas de SiO.	59
Figura 16. Sinais transientes sobrepostos para Be nas adjacências da linha central em 234,8610 nm, situada no pixel 100, obtida para amostra de PM ₁₀ por SS-HR-CS AAS.....	60
Figura 17. Gráficos dos perfis de concentração de Be, Cd e Pb em função da data de amostragem.	64
Figura 18. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Li (linha 670,7845nm) em amostra de sedimento, sem modificador, e com W e Zr como modificadores permanentes.	69
Figura 19. Espectro de absorção obtido com diferentes composições dos isótopos de Li.	71
Figura 20. Espectros de absorção obtidos para os isótopos de Li usando padrão de Li (Concentrações de ⁶ Li e ⁷ Li com abundâncias isotópicas naturais) a) e usando concentrações de ⁷ Li e de ⁶ Li aproximadamente iguais b).....	73

Lista de tabelas

Tabela 1. Padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo CONAMA para PTS e PM ₁₀ de acordo com o período de exposição a esses poluentes.	3
Tabela 2. Condições operacionais do ICP-MS empregadas nas análises de tabaco.	27
Tabela 3. Limites de detecção e de quantificação calculados para o método de extração ácida assistida por US e de digestão ácida assistida por microondas, em $\mu\text{g g}^{-1}$	32
Tabela 4. Resultados obtidos para a análise da amostra de referência certificada CTA-OTL-1 empregando o método de extração ácida assistida por ultrassom e análise por ICP-MS. Resultados expressos como média e intervalo de confiança, calculados com nível de 95% de confiança e n=3, em $\mu\text{g g}^{-1}$	33
Tabela 5. Comparação entre as concentrações de uma amostra de tabaco, preparada através de digestão assistida por microondas e por extração ácida assistida por ultrassom. Resultados expressos como média e intervalo de confiança, calculados com nível de 95% de confiança e n=3, em $\mu\text{g g}^{-1}$	34
Tabela 6. Determinação de elementos traço em amostras de tabaco de três marcas comerciais de cigarros, empregando a metodologia de extração ácida assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3.....	35
Tabela 7. Programa de temperatura aplicado no HR-CS ETAAS para a determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento em suspensão.....	39
Tabela 8. Parâmetros instrumentais do ICP-MS para a determinação de Cr e Ti.....	39
Tabela 9. Comparação dos parâmetros de calibração contra padrões aquosos e por adição de analito com a suspensão de uma amostra de sedimento.	47
Tabela 10. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Ti em três CRM de sedimentos marinhos por HR-CS ETAAS e amostragem por suspensão. Resultados expressos com nível de confiança de 95% e n=3.	48
Tabela 11. Comparação entre os resultados obtidos pela determinação simultânea de Cr e Ti pelo método proposto e por	

digestão ácida seguida de análise por ICP-MS. Resultados expressos como média \pm desvio padrão (n=3).	48
Tabela 12. Programa de temperaturas empregados para a determinação de Be, Cd e Pb.....	53
Tabela 13. Comparação entre as diversas formas de calibração.	61
Tabela 14. Limites de detecção e quantificação estimados para os métodos, em termos de concentração na amostra coletada sobre filtro de fibra de vidro (em ng g ⁻¹) e em termos de concentração no ar (em ng m ⁻³).....	62
Tabela 15. Concentrações de Be determinadas em cinco amostras de PM ₁₀ empregando o procedimento proposto e por extração ácida assistida por microondas, seguida por determinação empregando HR-CS ETAAS. Concentrações expressas como Média \pm desvio padrão, em ng g ⁻¹ (n=3).	62
Tabela 16. Concentrações de Cd e Pb determinadas em cinco amostras de PM ₁₀ empregando o procedimento proposto e por extração ácida assistida por microondas, seguida por determinação empregando ICP-MS. Concentrações expressas como Média \pm desvio padrão, em ng g ⁻¹ (n=3).	63
Tabela 17. Programa de temperatura aplicado no HR-CS ETAAS para a determinação simultânea dos isótopos de Li.	68
Tabela 18. Estimativa da abundância de ⁶ Li e ⁷ Li calculada experimentalmente nas amostras certificadas de sedimento marinho analisadas. Resultados expressos como porcentagem \pm desvio padrão (n=3)	74
Tabela 19. Determinação de Li a partir da determinação simultânea dos seus isótopos por HR-CS ETAAS em duas amostras de referência certificadas de rocha. Resultados expressos como média \pm intervalo de confiança, para n=3 e nível de confiança de 95%.	74
Tabela 20. Estimativa da abundância de ⁶ Li e ⁷ Li calculada experimentalmente nas amostras certificadas de rocha. Resultados expressos como porcentagem \pm desvio padrão (n=3).	75

Acrônimos e abreviaturas

AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>atomic absorption spectrometry</i>)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (<i>charge coupled device</i>)
CRM	Material de referência certificado (<i>certificate reference material</i>)
EDX	Fluorescência de raios-x (EDX) (<i>energy-dispersive X-ray</i>)
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (<i>electrothermal atomic absorption spectrometry</i>)
ETV	Vaporização eletrotérmica (<i>electrothermal vaporization</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (<i>high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
LA	Ablação a laser (<i>laser ablation</i>)
LOD	Limites de detecção (<i>limit of detection</i>)
LOQ	Limite de quantificação (<i>limit of quantification</i>)
MAS	Espectrometria de absorção molecular (<i>molecular absorption spectrometry</i>)
MPA	Material particulado atmosférico
NAA	Análise por ativação de nêutrons (<i>neutron activation analysis</i>)
PM₁₀	Partículas inaláveis, com diâmetro menor que 10 µm
PTS	Partículas totais em suspensão
SS	Análise direta de sólidos (<i>solid sampling</i>)
SS-HR-CS ETAAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com atomização eletrotérmica e análise direta de sólidos
TIMS	Espectrometria de massa com ionização térmica (<i>thermal ionization mass spectrometry</i>)
US	Ultrassom

Sumário

Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Lista de Figuras	
Lista de tabelas	
Acrônimos e abreviaturas	
1. Introdução.....	1
2.Revisão bibliográfica.....	2
2.2. A poluição atmosférica	2
2.2.1 Material particulado atmosférico	2
2.2.2 Tabaco e a poluição atmosférica	5
2.3 Sedimento.....	6
2.4 Preparo de amostras	7
2.4.1 Extração assistida por ultrassom	8
2.4.2 Suspensões e análise direta de sólidos	9
2.4.2.1 Análise de amostras em suspensão	11
2.4.2.2 Análise direta de sólidos	12
2.5. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado .	14
2.6 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua	16
2.7 Uso da HR-CS AAS para medidas isotópicas de Li.....	19
3. Objetivos	23
3.1 Objetivos gerais.....	23
4. Desenvolvimento de métodos para a determinação de elementos traço em amostras de tabaco por extração ácida assistida por ultrassom e análise por ICP-MS	25
4.1 Objetivos Específicos.....	25
4.2 Procedimento experimental.....	25
4.2.1 Instrumentação.....	25
4.2.2 Reagentes e amostras	25
4.2.3 Preparo das amostras e análise por ICP-MS	26
4.3 Resultados e Discussões.....	27
4.3.1 Otimização das condições de extração.....	27
4.3.2 Parâmetros de mérito	31

4.3.2.1 Avaliação da exatidão.....	32
4.3.4 Aplicação analítica.....	34
3.4 Conclusões parciais.....	36
5. Desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento empregando análise por suspensão e HR-CS ETAAS.....	37
5.1 Objetivos Específicos.....	37
5.2 Experimental.....	37
5.2.1 Instrumentação.....	37
5.2.2 Reagentes, padrões e amostras.....	37
5.2.3 Preparo das amostras e análise por HR-CS ETAAS.....	38
5.3 Resultados e discussões	40
5.3.1 Avaliação de viabilidade da determinação simultânea de Cr e Ti.....	40
5.3.2 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização	41
5.3.3 Otimização das condições de preparo das suspensões.....	44
5.3.4 Parâmetros de mérito analítico	47
5.3.5 Aplicação analítica.....	48
5.4 Conclusões parciais.....	49
6. Determinação de Be, Cd e Pb em amostras de PM ₁₀ por HR-CS ETAAS com análise direta de sólidos.....	51
6.1 Objetivos específicos	51
6.2 Procedimento experimental	51
6.2.1 Instrumentação.....	51
6.2.2 Reagentes, soluções e amostras	51
6.2.3 Preparo das amostras	52
6.3 Resultados e discussões	53
6.3.1 Otimização do programa de temperaturas e de uso de modificador.....	53
6.3.2 Avaliação de potenciais interferências.....	57
6.3.3 Avaliação da estratégia de calibração	60
6.3.4 Parâmetros de mérito analítico	61
6.3.5 Aplicação dos métodos	63
6.4 Conclusões parciais.....	65
7. Avaliação da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua para a análise isotópica de Li	67
7.1 Objetivos específicos	67
7.2 Procedimento experimental	67

7.2.1 Instrumentação.....	67
7.2.2 Reagentes, padrões e amostras.....	67
7.2.3 Preparo das amostras e análise por HR-CS ETAAS	67
7.3 Resultados e discussões.....	68
7.3.1 Otimização do programa de temperaturas.....	68
7.3.2 Avaliação da viabilidade da análise isotópica de Li por HR- CSETAAS.....	69
7.4 Conclusões parciais.....	76
8. Conclusões finais.....	77
9. Referências.....	79
Anexos	99

1. Introdução

A presença de elementos químicos no meio ambiente é variada, sendo influenciada por processos biogeoquímicos naturais ou pela intensa atividade humana. Alguns destes elementos, quando encontrados em determinadas concentrações, podem causar problemas ao próprio meio ambiente ou à saúde humana, caracterizando-se como um poluente.

Considerando a toxicidade dos elementos, para uma variedade destes há uma presença majoritária na composição em matrizes ambientais, sem acarretar em problemas específicos. Entretanto, para outros, mesmo em baixas concentrações, o potencial tóxico é altamente relevante.

A necessidade de se determinar elementos traço no meio ambiente faz com que seja necessário o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de fornecer informações confiáveis e, ao mesmo tempo, capazes de detectar esses analitos em baixas concentrações. Além disso, outro ponto a ser considerado é a frequência analítica requerida por estes procedimentos, sendo desejáveis métodos rápidos com a menor manipulação possível das amostras, para que se ajuste a programas de monitoramento que podem gerar quantidades elevadas de amostras.

Neste contexto, a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) oferecem as características necessárias para a análise de amostras ambientais. Entretanto, as aplicações convencionais destas duas técnicas requerem procedimentos de digestão, onde são empregados ácidos, assim como outros reagentes, para a decomposição da amostra. Tais procedimentos são laboriosos e levam a um elevado consumo de tempo e requerem equipamentos específicos, tornando o procedimento de preparo da amostra a etapa de maior uso do tempo.

Outros pontos negativos relacionados com o tratamento da amostra estão associados à maior manipulação da amostra, podendo levar a contaminações ou perdas dos analitos (Batista *et al.*, 2009). Contudo, o desenvolvimento de procedimentos alternativos de tratamento de amostra ou de análise são propostas bastante atraentes para aplicações em determinações de elementos traço em amostras ambientais.

2.Revisão bibliográfica

2.2. A poluição atmosférica

A atmosfera é composta, majoritariamente, por nitrogênio, oxigênio, argônio e gás carbônico (Baird, 2002). Contudo, na troposfera (região da atmosfera que sustenta a vida) ainda há outros gases em níveis de traço. Dentre estes gases estão principalmente os nitrogenados e sulfurados e, além disso, estão presentes, em nível de traços, os compostos orgânicos voláteis, sendo que todos estes podem ser considerados poluentes.

Os poluentes atmosféricos podem ter origem de fontes naturais, como emissões vulcânicas e aerossol marinho, ou antropogênicas, como queima de combustíveis e emissões industriais, por exemplo (Queiroz et al., 2007). De qualquer forma, todos os compostos, ao serem emitidos, passam a participar dos processos físico-químicos atmosféricos, onde podem ocorrer reações que levam à formação de outros poluentes, chamados de poluentes secundários (Baird, 2002).

Todos os compostos presentes na atmosfera sejam eles líquidos, sólidos ou gases, se combinam para gerar o que se chama aerossol atmosférico. No aerossol atmosférico há a presença de outro tipo de poluição, que são as partículas suspensas. O material particulado atmosférico (MPA) é um poluente atmosférico formado por partículas sólidas e líquidas que ficam suspensas na atmosfera devido ao diâmetro médio de partícula ser muito pequeno - em geral, inferior a 100 μm (Seinfeld e Pandis, 1998).

Vários fatores humanos podem contribuir para a poluição do ar, como por exemplo, as emissões por indústrias, pelo tráfego veicular, queimadas, mas dentre estes fatores está também a cultura do tabagismo.

2.2.1 Material particulado atmosférico

O MPA é um poluente atmosférico que possui duas vias de risco. A primeira está relacionada ao tamanho médio de partícula, e a segunda provém dos compostos agregados a este material.

Em geral, o MPA é classificado em partículas finas e grossas, quando tiverem um diâmetro médio de partícula menor ou maior que 2,5 μm , respectivamente. Além dessa classe, relacionada à capacidade de penetrar o sistema respiratório, estão as partículas inaláveis, com diâmetro menor que 10 μm (PM_{10}). Por fim, é definido como partículas

totais em suspensão (PTS) o material particulado com diâmetro médio de partícula menor que 100 μm . O tamanho de partícula do MPA é importante, pois as partículas de menor diâmetro são capazes de penetrar o sistema respiratório a nível alveolar, mas as partículas grossas também podem se acumular nas vias aéreas agravando problemas respiratórios (Queiroz *et al.*, 2007).

Diversas patologias clínicas estão associadas à exposição do MPA durante longos e curtos períodos de exposição, tais como doenças cardíacas e pulmonares, asma, diminuição da função pulmonar, irritação das vias respiratórias, entre outras (Atkinson *et al.*, 2010; Cadelis *et al.*, 2014; Correia *et al.*, 2013; Fang *et al.*, 2013; Meister *et al.*, 2012). Desse modo, legislações foram estabelecidas para promover o monitoramento do MPA no meio ambiente, de modo a resguardar a saúde da população, bem como proteger o meio ambiente em geral. No Brasil, a legislação vigente foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que através da Resolução 03/90 estabelece padrões de qualidade do ar para vários poluentes atmosféricos, dentre eles PTS e PM_{10} . Nesta Resolução, são estabelecidos os padrões primários, que são os limites que se ultrapassados poderão afetar a saúde da população; e os padrões secundários, que são “as concentrações máximas que provocarão o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, aos materiais e ao meio ambiente em geral” (CONAMA, 1990). Além disso, a Resolução estabelece os padrões considerando os períodos de exposição, curto e longo, como apresenta a Tabela 1.

Tabela 1. Padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo CONAMA para PTS e PM_{10} de acordo com o período de exposição a esses poluentes.

Período de exposição	Padrões, $\mu\text{g m}^{-3}$	PTS	PM_{10}
Curto ¹	Primário	240	150
	Secundário	150	
Longo ²	Primário	80	50
	Secundário	60	

¹Estabelecido como a concentração média de um período de 24 h de amostragem;

²Estabelecido como a concentração geométrica das amostragens de um período de um ano.

Além das propriedades físicas do MPA (como tamanho de partícula, principalmente), as características químicas e biológicas também influenciam os efeitos adversos desse poluente (Gemenetzis *et*

al., 2006; Oeder *et al.*, 2012). A composição do MPA é variada, podendo conter compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que a composição é dependente da fonte emissora ou do processo de formação, que também implica diretamente no diâmetro médio de partícula (Suzuki, 2006).

A fração mais grossa, em geral, é produzida por processos primários, a partir de processos mecânicos (Pandis *et al.*, 1992), e as partículas finas podem ser provenientes tanto de processos primários quanto secundários (Queiroz *et al.*, 2007). Considerando isso, para a fração intermediária PM₁₀, estudos indicam que a sua composição majoritária é constituída por sulfatos, nitratos, amônia, sais marinhos, carbono elementar e compostos orgânicos, água, além de elementos químicos provenientes do solo, bem como outros elementos (Turpin, 1999; WHO, 2013). Apesar de alguns elementos químicos no MPA estarem em concentrações baixas, estudos demonstram que alguns elementos traço têm a capacidade de causar efeitos adversos à saúde humana (Gemenetzi *et al.*, 2006; Senlin *et al.*, 2008). Alguns metais agem como possíveis mediadores do MPA, induzindo lesões das vias aéreas e inflamações provocadas por reações de Fenton (Diociaiuti *et al.*, 2001; González-Flecha, 2004; Jimenez *et al.*, 2000). Além disso, discute-se que os efeitos genotóxicos atribuídos ao MPA possam ser explicados pela presença de metais de transição, tais como o Fe (Gilli *et al.*, 2007).

Considerando as características tóxicas do MPA, é de grande interesse a realização de procedimentos de monitoramento ambiental para que se tenha conhecimento dos níveis desse poluente atmosférico. Contudo, a determinação de elementos traço associados ao MPA também é extremamente necessária devido aos seus efeitos adversos. Entretanto, no que diz respeito a determinação de elementos traço, há algumas dificuldades, dentre elas o tratamento das amostras.

Amostras de MPA são coletadas sobre filtros de fibra de vidro, sendo considerada uma matriz complexa, apresentando dentre os seus componentes majoritários, óxidos e silicatos (Savio *et al.*, 2010). Este material é de difícil dissolução, de forma que para a determinação de muitos elementos, o tratamento dessas amostras com HNO₃ é suficiente para promover a extração para o meio líquido, mas não para promover a dissolução da amostra, rica em silicatos. O uso da mistura de HNO₃ e HCl também tem sido proposta, apresentando resultados favoráveis (EPA, 2008; Araujo *et al.*, 2010; Smichowski, 2008). Contudo é recorrente a necessidade do uso de HF para promover a dissolução total

da amostra e melhorar as taxas de recuperação dos analitos (Castilho *et al.*, 2012; Savio *et al.*, 2010). Assim, com esses procedimentos de preparo de amostra, duas dificuldades surgem, o elevado consumo de tempo e o uso de reagentes corrosivos e tóxicos.

2.2.2 Tabaco e a poluição atmosférica

Estudos realizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) indicam que a poluição do ar em ambientes fechados (*indoor*) é cerca de 2 a 5 vezes maior que os níveis encontrados em ambientes abertos (*outdoor*) (Zimmerman, 1999). Então, neste ponto, o tabagismo é tido como uma atividade que contribui para a poluição do ar *indoor* (He *et al.*, 2004; Morawska *et al.*, 2013; Wallace e Ott, 2011).

Quando um cigarro é queimado, uma complexa mistura é introduzida no sistema respiratório humano. Essa mistura aspirada em forma de fumaça contém cerca de 4700 componentes químicos, entre eles muitos com caráter carcinogênico, segundo a literatura (Hecht, 2003). As previsões da Organização Mundial da Saúde sugerem que o consumo de cigarros irá provocar a morte de 10 milhões de pessoas por ano em todo o mundo até 2020 (Talió *et al.*, 2011).

A constituição da fumaça de tabaco inclui gases e partículas, sendo que na fase gasosa há a presença de CO, CO₂, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, NO_x, NH₃, compostos orgânicos nitrogenados, tolueno, benzeno e diferentes HPAs, além de outras espécies, como Cd e Po, por exemplo (Baird, 2002). Já a fase particulada pode conter todos os compostos da fase gasosa em forma condensada.

Dentre os componentes do tabaco encontram-se elementos traço, como Cd, Pb, Ni, Hg, Se, As, Cr (Borgerding e Klus, 2005) que possuem caráter tóxico, dependendo da espécie. O nível dos elementos traço presente no tabaco pode ter como fatores as características de solo, clima e variedade da espécie da planta (Lugan-Moulin *et al.*, 2006). Contudo, esse tipo de planta acumula alguns elementos como Cd e Pb, por exemplo (Angelova *et al.*, 2003). Por isso, é de essencial importância a identificação e, principalmente, a quantificação desses componentes em amostras de tabaco, mas como há uma quantidade considerável de elementos traço de interesse, metodologias simples que viabilizem determinações rápidas são interessantes.

2.3 Sedimento

Sedimentos são as camadas de partículas minerais e orgânicas que são encontradas no fundo de corpos aquáticos naturais, tais como rios, lagos e oceanos (Baird, 2002). Sedimentos são de grande interesse ambiental, pois eles são os receptores finais para muitos compostos químicos que estão presentes em corpos aquáticos (Baird, 2002; Pan e Wang, 2012), sendo que a presença de compostos químicos no ambiente, como elementos traço, por exemplo, tem aumentado devido à intensa atividade humana (Pan e Wang, 2012). Além disso, a preocupação a respeito dos sedimentos está associada à sua capacidade de sorção e acumulação de poluentes (Föstner e Wittmann, 1981; Carvalho e Lacerda, 1992), que levam a uma concentração algumas ordens de grandeza superiores a dos corpos aquáticos (Godoy *et al.*, 1998).

A presença de elementos traço em sedimento pode ocorrer de forma natural, como um constituinte, variando de acordo com a região geográfica, mas também podem ser introduzidos de forma antropogênica, através de lançamentos de efluentes nos corpos aquáticos, acumulando-se no sedimento ou serem relançados para a lâmina d'água (Pan e Wang, 2012), com a ação de processos bióticos e abióticos (Fernandes *et al.*, 1994; Litheraty *et al.*, 1987).

A introdução de metais nos corpos aquáticos pode se dar por algumas vias como deposição atmosférica, descarte de resíduos industriais e escoamento terrestre, por exemplo (Kennish, 1997; Pan e Wang, 2012). No meio aquático, os metais podem ser encontrados particionados com o sedimento e os organismos vivos. Contudo, a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais estão relacionadas com a forma química que se apresenta associada ao sedimento (Tessier *et al.*, 1979; Bryan e Langston, 1992; Campbell e Tessier, 1996; Wang, 2002). O impacto devido à presença de elementos traço em sedimentos pode influenciar, inclusive, na qualidade dos alimentos de origem marinha, como no caso da presença de mercúrio em peixes, por exemplo (USEPA, 2013).

O tratamento de amostras de sedimento para determinação de elementos traço é considerada difícil, devido a natureza da sua composição, exigindo, o uso de procedimentos que utilizam altas temperaturas e reagentes químicos perigosos como HF e HClO₄ (Duodu *et al.*, 2015). Ainda, há algumas preocupações associadas a esse tipo de tratamento, como a eficiência, os riscos de contaminação e de perdas de

analito, além da possibilidade de se introduzir interferentes (Duodu *et al.*, 2015). A respeito da eficiência, muitos métodos utilizam digestão total ou extrações, sendo que recuperações quantitativas, bem como precisão, são diretamente afetadas por muitos fatores, incluindo a composição química do sedimento e o analito de interesse (Chen e Ma, 2001).

Com isso, alternativas simples de preparo de amostras tem sido desenvolvidas para a determinação de elementos traço em amostras de sedimento (Duodu *et al.*, 2015; Güngör e Elik, 2007; Frena *et al.* 2014), buscando procedimentos mais simples e rápidos.

2.4 Preparo de amostras

A forma tradicional de análise de amostras nos instrumentos de análise química envolve normalmente a introdução de líquidos, o que requer que as amostras sólidas passem por processos nos quais os analitos são completamente dissolvidos em um meio líquido. Essa forma de preparo de amostra é vantajosa se considerados alguns aspectos, como a simplificação da introdução nos instrumentos, a representatividade e homogeneidade da porção da amostra analisada, a simplificação da calibração (Kubrakova e Toropchenova, 2013) e a eliminação de parte da matriz (Magalhães *et al.*, 2007). Os principais problemas relacionados com esses métodos de manipulação são os riscos de contaminação ou de perda dos analitos (Bouyssiére *et al.*, 2003), sendo que os métodos de dissolução mais comuns envolvem solubilização, extração, lixiviação, incineração, decomposição, entre outros. Cada um destes procedimentos pode ser mais adequado dependendo do objetivo de análise (Mesko *et al.*, 2011).

O procedimento de preparo de amostras mais bem estabelecido é a digestão ácida em frasco fechado com aquecimento por microondas (Kubrakova e Toropchenova, 2013). Esta técnica foi inicialmente empregada na década de 70 (Abu-Samra *et al.*, 1975) e sua aplicação é baseada na habilidade de certas substâncias (solventes e/ou reagentes) em absorver microondas e convertê-la em calor. Neste tipo de sistema são tipicamente usados ácidos tais como HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 e HClO_4 , bem como a mistura destes ou a combinação com H_2O_2 (Akinyele e Shokunbi, 2015; Fernández-Martínez, 2015; Dinpe *et al.*, 2015). O HNO_3 é o mais largamente usado, propiciando a oxidação da matéria orgânica e mantendo os analitos solubilizados no meio líquido.

Normalmente, para digestões assistidas por microondas em frasco fechado, é utilizada uma massa média de amostra menor que 0,5 g (Costa *et al.*, 2009) e com ação da radiação de microondas são alcançadas condições severas com altas temperaturas e pressões dentro dos vasos de digestão (Walter *et al.*, 1997). Essas condições severas proporcionam um meio ideal para que ocorra a decomposição da amostra e os analitos sejam extraídos, resultando em importantes vantagens como aquecimento rápido, controle de temperatura e minimização da perda de analitos voláteis (Mketo *et al.*, 2016).

Apesar da digestão assistida por microondas ser bem estabelecida para preparo de amostra para análise elementar, ela possui alguns problemas, principalmente por ser um método que exige considerável consumo de tempo, curto tempo de vida dos vasos operados a alta pressão, custo de aquisição do equipamento, utilização de reagentes tóxicos e corrosivos e os inerentes riscos de perda de analito ou contaminação (Batista *et al.*, 2009). Alternativas aos processos de digestão assistida por microondas são, dentre outros, os procedimentos de extração assistida por ultrassom, a análise de sólidos em suspensão e a análise direta de sólidos.

2.4.1 Extração assistida por ultrassom

O ultrassom (US) é a descrição para ondas mecânicas de frequência em torno de 20 a 45 kHz (Rocha *et al.*, 2013), sendo que ela se propaga por meios líquidos, sólidos ou gasosos que possuem propriedades elásticas (Mesko *et al.*, 2011). A transmissão das ondas provoca a geração de ciclos de expansão, levando à formação de bolhas ou cavidades num meio líquido, que depois tendem a colapsar num processo de implosão conhecido como cavitação (Castro e Priego-Capote, 2007). O processo de cavitação leva a uma rápida compressão adiabática de gases e vapor dentro das microbolhas, produzindo temperaturas e pressões elevadas (Castro e Priego-Capote, 2007) que causam a formação de radicais (Rocha *et al.*, 2013).

Neste tipo de preparo, a amostra é submetida a ondas ultrassônicas e, com a ação de um meio extrator, os analitos migram da matriz da amostra para o meio líquido.

Em análise química, US tem sido usada em uma série de aplicações, tais como extrações líquido-líquido, homogeneização e emulsificação (Castro e Priego-Capote, 2007). Recentemente, a utilização de US tem sido citada de forma frequente, para o preparo de

amostras sólidas como uma alternativa a outros tipos de energia, dentre eles microondas (Luque de Castro e Luque-García, 2002), em procedimentos de lixiviação e de produção de suspensões (Priego-Capote e Luque de Castro, 2007).

Em procedimentos de extração assistida por US, as ondas facilitam a liberação dos componentes extraíveis devido à quebra de membranas, paredes celulares e outras estruturas, acelerando o processo de extração (Picó, 2013). Esses processos geralmente não acarretam na destruição total da amostra, mas provocam a decomposição de parte dos constituintes da amostra facilitando a liberação dos analitos (Picó, 2013). Para a extração de componentes inorgânicos, os meios de extração mais comuns são compostos por soluções ácidas ou básicas (Jiang *et al.*, 2012; Cabudda *et al.*, 2010; La Calle *et al.*, 2011; Batista *et al.*, 2000; Esteban-Fernandez *et al.*, 2012; Reyes *et al.*, 2011; Liao *et al.*, 2011).

Há dois tipos de instrumento de US, em banho ou sonda. Na forma de banho, há uma maior capacidade, onde os frascos para extração são inseridos dentro do equipamento. Já para as sondas, o instrumento é inserido dentro do frasco, a qual será aplicado o ultrassom. Dessa forma, o banho tem a vantagem de oferecer maior capacidade. Entretanto, para o banho, há a desvantagem de, em muitos casos, produzir procedimentos irreprodutíveis, devido a fatores como diminuição da potência em relação ao tempo, e a falta de uniformidade na transmissão do US (Delgado-Povedano e Castro, 2013; Castro e Priego-Capote, 2007)

A extração assistida por US tem sido reconhecida como uma técnica eficiente, que diminui significativamente o tempo necessário para o preparo, além de garantir bons rendimentos de extração mesmo na presença de meios de extração diluídos (Awad *et al.*, 2012). Além disso, considerando os princípios da química verde, a aplicação do US é vantajosa, devido ao fato de utilizar menor quantidade de reagentes, gerar menos resíduos e necessitar de um menor consumo de energia (Rocha *et al.*, 2013).

2.4.2 Suspensões e análise direta de sólidos

A análise direta de sólidos é um procedimento conveniente no que diz respeito às etapas que seguem da manipulação até a obtenção do resultado final. Essa conveniência se deve a algumas vantagens que se

sobressaem em comparação aos procedimentos tradicionais de preparo de amostra, tais como:

i) simplificação do pré-tratamento de amostra, diminuindo o tempo e manipulação da amostra;

ii) menor risco de contaminações, já que a manipulação da amostra é mínima, o tempo de exposição ao ambiente do laboratório é menor e quando necessário, a quantidade de reagentes químicos também é menor;

iii) menor risco de perda dos analitos, ocasionada pela diminuição no número de etapas de preparo e pela ausência (em geral) de processos de aquecimento e/ou pressurização;

iv) diminuição ou eliminação da necessidade do uso de reagentes químicos corrosivos e tóxicos, como ácidos, por exemplo;

v) capacidade de medir a distribuição do analito na amostra (Cal-Prieto *et al.*, 2002; Resano *et al.*, 2014b);

vi) aumento da capacidade de detecção, já que não há diluição significativa da amostra (Resano *et al.*, 2007; Resano *et al.*, 2014b);

vii) uso de pequena quantidade de amostra.

Estas vantagens tornam a análise direta de sólidos uma atraente alternativa para lidar com amostras de difícil decomposição. Entretanto, algumas técnicas são capazes de realizar a análise direta de sólidos como a análise por ativação de nêutrons (NAA), a fluorescência de raios-x (EDX), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) e com chama (FAAS), e as espectrometrias de massa e de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado associadas a vaporização eletrotérmica (ETV) ou a ablação a laser (LA), dentre outras (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2007; Resano *et al.*, 2014b; Cal-Prieto *et al.*, 2002). Dentre estas, a ETAAS se destaca como a técnica mais atraente para se empregar a análise direta de sólidos, devido à simplificação da introdução da amostra na forma sólida, possibilidade de análise de amostras pulverizadas ou compactadas, capacidade de promover a eliminação da matriz durante a etapa de pirólise, boa sensibilidade, com baixos limites de detecção (LOD), facilidade de calibração (em muitos casos feita contra padrões aquosos), além de ser uma técnica de baixo custo, se comparada às técnicas que utilizam plasma (Resano *et al.*, 2014b; Cal-Prieto *et al.*, 2002). A análise de sólidos por ETAAS pode ser conduzida preparando a amostra na forma de suspensão ou introduzindo a amostra sólida diretamente no forno de grafite.

2.4.2.1 Análise de amostras em suspensão

Na análise por suspensão, uma dada massa de amostra é misturada a um meio líquido, responsável pela dispersão das partículas sólidas. As partículas suspensas no líquido são, então, introduzidas no instrumento de análise. Nessa condição, a amostra é introduzida no forno de grafite empregando os sistemas de injeção de amostras líquidas, onde as vantagens da análise direta de sólidos são proporcionadas também pelo uso de amostragem por suspensão (Cal-Prieto *et al.*, 2002). As principais dificuldades associada à análise de suspensões por ETAAS incluem fatores que afetam as precisões das medidas (Cal-Prieto *et al.*, 2002), a possível ineficiência na eliminação da matriz (Miller-Ihli, 1993; Miller-Ihli, 1993) e a possibilidade de comportamento térmico diferenciado do analito na matriz comparado a soluções aquosas, tornando a calibração com soluções aquosas inadequadas para a análise (Cal-Prieto *et al.*, 2002). Além disso, a matriz pode acarretar em problemas com fundo estruturado e com a razão sinal/ruído, e diminuir a vida útil do forno de grafite (Cal-Prieto *et al.*, 2002).

Para as suspensões, alguns fatores afetam diretamente a qualidade das análises. Dentre eles estão a composição do meio líquido, a razão massa/volume, tamanho de partículas, e a homogeneização da suspensão. Para a composição do meio líquido, que tem a função de dispersar e estabilizar o sólido, em geral, são empregados ácidos diluídos, sendo a utilização de HNO_3 a mais comum (Cal-Prieto *et al.*, 2002, Magalhães e Arruda, 1988). A utilização de um meio ácido diluído visa obter uma extração parcial ou total do analito para promover melhores condições de precisão (Miller-Ihli, 1994)

No momento da pipetagem da suspensão é necessário que se tenha uma distribuição homogênea das partículas da amostra em todo o líquido. Para isso, alguns fatores como tamanho de partícula, razão massa/volume e homogeneização são críticos para garantir repetitividade. O tamanho das partículas da amostra irá influenciar diretamente sobre a estabilidade da suspensão, influenciando no tempo médio em que as partículas ficarão dispersas no meio líquido (Cal-Prieto *et al.*, 2002).

A razão massa/volume é importante pois é necessário garantir a representatividade da amostra (Miller-Ihli, 1994; Miller-Ihli, 1997). Para amostras com baixa concentração do analito, é possível trabalhar com

massas maiores para melhorar a detecção; contudo, para grandes quantidades de massa, problemas de precisão também são observados, devido à pipetagem (Dong *et al.*, 1997; Bendicho e Sancho, 1993). Para a homogeneização, em geral, é empregado o US, sendo que o processo de cavitação leva a uma quebra das partículas da amostra, melhorando a estabilidade da suspensão, bem como melhorando o processo de extração do analito para a fase aquosa (Almeida *et al.*, 2013). Dessa forma, a otimização das condições de preparo das suspensões deve ser realizada visualizando a obtenção de resultados exatos e com precisão adequada.

2.4.2.2 Análise direta de sólidos

A análise direta de sólidos (SS – do inglês *solid sampling*) associada à técnica de ETAAS (SS-ETAAS) possui muitas vantagens, como já apresentado em sessões anteriores. Neste caso, a amostra não necessita de quase nenhum tipo de preparo, sendo a forma de manipulação mais comum a homogeneização através de uma moagem e tamisação (Kurfürst, 1998). A sua aplicação é simples, e consiste na inserção de uma pequena quantidade da amostra sobre uma plataforma móvel (comumente chamada de *boat*), seguida pela introdução da plataforma no forno de grafite. A introdução da amostra no forno já foi uma grande dificuldade para a técnica (Hinds, 1993; Schmiedel *et al.*, 1989; Alvarado e Petrola, 1989), mas atualmente há acessórios modernos que automatizam o processo de pesagem e de introdução (Friese e Krivan, 1998; Friese e Krivan, 1996; Nowka *et al.*, 1999).

Em acessórios automatizados, através de um braço mecânico a plataforma é levada para uma microbalança para a tara e, em seguida, volta para a adição da amostra e retorna para a microbalança. Com a tomada da massa, a plataforma é levada para o forno de grafite. Esse tipo de sistema é adequado, pois reduz a probabilidade de perdas de material durante o transporte até o forno (Welzet *et al.*, 2007). Entretanto, algumas desvantagens são o comum desalinhamento do braço e o custo de aquisição. Uma ilustração de sistema automatizado para SS é mostrado na Figura 1.

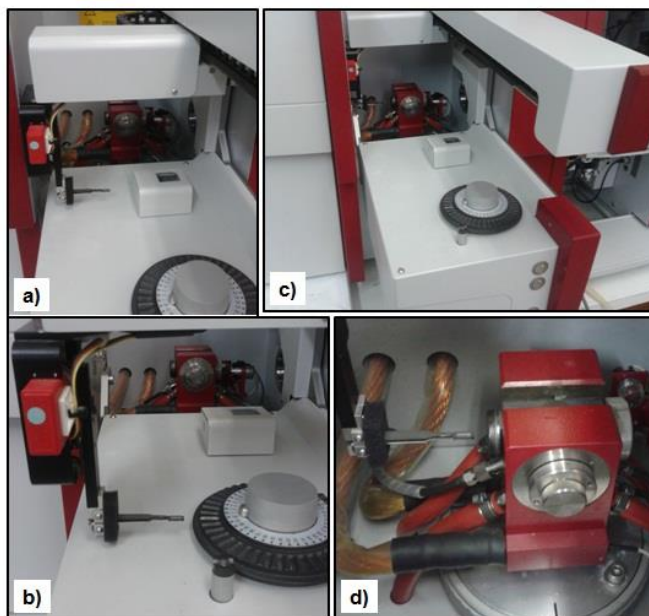


Figura 1. Sistema automatizado para inserção direta de amostras sólidas no forno de grafite em ETAAS. Na etapa (a), o braço mecânico leva a plataforma para a balança para tara; em (b), retorna para adição da amostra, c) retorna para o forno e, em seguida, d) introduz no forno de grafite.

Algumas dificuldades são relatadas para a técnica de SS-ETAAS, sendo as principais relacionadas com a precisão das medidas e com a forma de calibração (Welz *et al.*, 2007). Para a precisão, o problema está em lidar com a própria heterogeneidade da amostra, além do uso de pequenas quantidades que são empregadas, em geral, menores que 1 mg (Welz *et al.*, 2007). Já em relação à calibração, em muitos casos a calibração contra padrões aquosos é adequada. Entretanto, em outros, o comportamento do analito na matriz da amostra se distingue do comportamento em meio aquoso, ficando assim inadequada a calibração aquosa (Resano *et al.*, 2014b; Welz *et al.*, 2007). Então, para casos nos quais a calibração aquosa falha, é necessário utilizar materiais de referência certificados para o analito com matriz semelhante à da amostra, para promover a calibração. Contudo, é importante ressaltar que esse comportamento da matriz sobre a amostra pode ser controlada

pela aplicação do conceito STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) (Slavin *et al.*, 1981), que recomenda uso de plataforma, de modificador químico, de absorvância integrada, aquecimento com orientação transversal e correção de fundo eficiente (Kurfürst, 1998; Kurfürst, 1987).

Outra dificuldade relacionada com a SS é que a introdução da amostra sem nenhum pré-tratamento implica em se introduzir grande quantidade da matriz. Desta forma, os efeitos do fundo são mais críticos, principalmente em casos de fundo estruturado. Contudo a técnica de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) possibilita, através do seu sistema de detecção, condições favoráveis de correção.

Em uma recente revisão, Resano e colaboradores (Resano *et al.*, 2014b) discutiram situações nas quais a SS pode ser vantajosa, como em casos de elevada complexidade da amostra (bem como do analito), nos quais as formas tradicionais de preparo de amostra são inadequadas; quando é exigida alta sensibilidade da técnica, estudos de distribuição de analito na amostra e quando a quantidade da amostra é pequena. Neste trabalho também são levantadas questões de aplicação, sendo destacada a vantagem na aplicação da SS quando o número de amostras é grande, devido ao fato de dispensar preparo de amostra e quando o número de analitos a serem determinados é pequeno, pois para numerosos analitos, o uso de técnicas multielementares se torna mais atraente.

Neste sentido, em casos de elevado número de amostra e de analitos, a técnica de ICP-MS se sobressai sobre outras na determinação de elementos traço.

2.5. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica na qual os analitos são ionizados em um plasma de argônio e depois enviados para um analisador de massas, que fará a distinção entre íons diferentes com base na razão massa/carga (m/z) e permitirá que apenas determinados íons alcancem o detector. Nos instrumentos de ICP-MS, diversos sistemas de introdução de amostra podem ser empregados, embora sistemas de nebulização pneumática combinados com câmaras de nebulização sejam a configuração mais utilizada (Caruso e Montes-Bayon, 2003; Jarvis *et al.*, 1992; Thomas, 2004).

Quando a amostra é introduzida no instrumento, é formado um aerossol fino que será carregado em direção ao plasma. O plasma gerado pelo equipamento chega a alcançar a temperatura de 10000 K (Thomas, 2004) levando à ionização dos analitos. Após ser ionizado, o analito é extraído, passando de uma região de pressão atmosférica (760 torr) para uma região de aproximadamente 10^{-6} torr (Thomas, 2004). Nessa região de baixíssima pressão, o feixe de íons gerado pelo plasma é focalizado e enviado a um sistema que analisa e separa os íons de acordo com a razão entre a massa e a carga (m/z). Existem alguns tipos diferentes de analisadores de massa; entretanto, o tipo mais comumente empregado em sistemas de ICP-MS é o quadrupolo (Popp *et al.*, 2010; Caruso e Montes-Bayon, 2003).

A técnica de ICP-MS é vastamente aplicada em diversos campos, tais como geoquímica, química ambiental, ciências da vida, indústrias, arqueologia e ciências forenses (Ammann, 2007). A técnica possui diversas características importantes, dentre as quais destacam-se a capacidade multielementar, a obtenção de baixos limites de detecção (LOD), alta sensibilidade, ampla faixa linear e a capacidade de conduzir análises isotópicas (Popp *et al.*, 2010; Caruso e Montes-Bayon, 2003).

Apesar de a técnica ter muitas vantagens, ela tem algumas limitações. Dentre as limitações estão as interferências e a baixa tolerância à matriz da amostra a ser analisada. A limitação devida à composição da amostra está associada ao fato de que o ICP-MS é sensível à introdução de amostras líquidas com elevados teores de sólidos dissolvidos ou de compostos orgânicos (Caruso e Montes-Bayon, 2003). A presença de material orgânico leva à instabilidade do plasma, podendo causar até a sua extinção, e acarreta, ainda, em deposição de carbono nos cones amostrador e *skimer*, afetando negativamente a precisão e a sensibilidade do instrumento (Caruso e Montes-Bayon, 2003). Os sais dissolvidos também podem se depositar nos cones, causando problemas semelhantes (Sutton *et al.*, 1997). Além disso, com a presença destes componentes na solução da amostra também há a possibilidade de interferências espectrais devido a íons poliatômicos.

Considerando a questão das interferências em ICP-MS, elas podem ser de origem espectral (quando há espécies concomitantes com a mesma razão m/z do analito) ou não espectral (quando se têm concomitantes que agem provocando distorções na sensibilidade das análises). Para as interferências espectrais, os casos mais críticos são observados para isótopos com massas atômicas abaixo de 82 u.m.a.

(unidade de massa atômica) (D'Ilio *et al.*, 2011), quando íons formados no processo de combinação de dois ou mais átomos apresentam razão m/z igual à do analito (considerando uma resolução de 1 u.m.a.), sendo conhecidos como íons poliatômicos. As principais interferências por íons poliatômicos ocorrem com a combinação de átomos de Ar, O, C, P, S e N, além de halogênios (D'Ilio *et al.*, 2011; Bandura *et al.*, 2001; Takaku *et al.*, 2005). Outros casos de interferências espectrais incluem as sobreposições isobáricas, que ocorrem quando dois elementos químicos possuem isótopos de mesma m/z , ou quando possuem m/z muito próxima e o analisador de massas não tem capacidade (baixa resolução) de promover a separação adequada. Potenciais situações de interferências incluem, ainda, os íons de dupla carga e os óxidos refratários.

As interferências não espectrais mais comuns em ICP-MS são causadas pela introdução de soluções com elevado teor de sólidos dissolvidos e de material orgânico. A literatura indica que a presença de sólidos dissolvidos não pode exceder 0,2% (Jarvis *et al.*, 1992), pois eles podem se depositar sobre o cone amostrador, diminuindo o diâmetro do orifício do cone e diminuindo também a sensibilidade, sendo que os compostos orgânicos também agem de forma semelhante. Contudo, os compostos orgânicos podem também causar um aumento da eficiência de ionização, principalmente para elementos com alta energia de ionização (Evans e Giglio, 1993). Outras interferências não espectrais são a supressão de sinal causada pela presença de elementos químicos com baixo potencial de ionização (Jarvis *et al.*, 1992; Evans e Giglio, 1993) e o efeito espaço carga, que afeta íons com baixa m/z (Jarvis *et al.*, 1992).

2.6 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

O trabalho de Alan Walsh, em que foi proposta a determinação de elementos químicos pelo fenômeno da absorção atômica, em 1955, marca a espectrometria de absorção atômica como uma técnica quantitativa (Walsh, 1955). Os instrumentos sugeridos por Walsh utilizavam monocromadores de baixa resolução e fontes de radiação eletromagnética que emitiam estreitas faixas de comprimento de onda (linhas) (Welz e Sperling, 1999; Borges *et al.*, 2005; Welz *et al.*, 2003). Instrumentos desse modelo, de fonte de linhas, proporcionam muitas vantagens e por isso são empregados até hoje, sendo as principais

vantagens a aparelhagem simples e a elevada seletividade e especificidade, visto que as fontes de energia eletromagnética são específicas para cada elemento (Borges *et al.*, 2005). Entretanto, instrumentos com fontes de linhas trazem algumas desvantagens, como a necessidade de um grande número de lâmpadas (fontes de radiação eletromagnética) específicas para cada elemento, as determinações são monoelementares e as informações espectrais obtidas são restritas à largura da linha de emissão da fonte de radiação (Welz e Sperling, 1999; Borges *et al.*, 2005; Welz *et al.*, 2003).

Em 1996, Heitmann e colaboradores (Heitmann *et al.*, 1996) descreveram a configuração de um instrumento de absorção atômica com características diferenciadas, onde se empregava um monocromador de alta resolução e uma fonte de emissão contínua em relação ao espectro eletromagnético. Neste sentido, Becker-Ross e colaboradores (Becker-Ross *et al.*, 1996; Becker-Ross *et al.*, 1997; Becker-Ross *et al.*, 2000) apresentaram um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) que veio a ser disponibilizado comercialmente com atomização em chama, em 2003, e com forno de grafite em 2007 (Resano *et al.*, 2014).

As principais características que diferenciam os tradicionais equipamentos de AAS do HR-CS AAS são uma lâmpada de arco curto de xenônio capaz de emitir radiação eletromagnética numa faixa entre 190 a 900 nm; o monocromador baseado na dispersão da radiação por uma rede Echelle e um prisma, que garante alta resolução e um detector de arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) composto por mais de 500 pixels independentes, permitindo a visualização de uma região espectral de cerca de 0,2 – 1,0 nm (dependendo da região do espectro eletromagnético) (Resano *et al.*, 2014; Resano *et al.*, 2014b; Borges *et al.*, 2005; Welz *et al.*, 2003). Com essa nova configuração, a HR-CS AAS apresenta vantagens em relação aos instrumentos de fonte de linhas e abre uma janela de possibilidades de aplicações para a AAS. Dentre as vantagens estão a maior intensidade da lâmpada, o que oferece melhor condição da razão sinal/ruído, a alta resolução do instrumento, a visualização das vizinhanças espectrais em torno da linha analítica analisada, o que permite a visualização e correção do fundo, mesmo em casos críticos de fundo estruturado; além das novas aplicações (Welz e Sperling, 1999; Borges *et al.*, 2005; Welz *et al.*, 2003; Welz *et al.*, 2010; Becker-Ross *et al.*, 2000; Resano *et al.*, 2011).

A respeito do fundo estruturado causado pela absorção da energia eletromagnética por moléculas diatômicas, que promovem transições

rotacionais e vibracionais, o *software* do instrumento é capaz de armazenar o espectro característico da molécula (espectro de referência) e, em seguida, realizar a sua “subtração” do espectro de uma amostra. Com esse artifício, possibilitado por meio de um algoritmo de mínimos quadrados, é possível fazer a correção do fundo estruturado e, assim, promover determinações livres de interferência espectral (Welz *et al.*, 2003).

As novas aplicações estão ligadas à capacidade de visualizar uma determinada região do espectro, sendo relevante a determinação de não metais, devido à capacidade de monitorar linhas provenientes da absorção molecular. A capacidade de monitorar múltiplas linhas, em uma mesma janela espectral, também é assunto de intensa investigação, já que possibilita realizar determinações simultâneas (Resano *et al.*, 2011).

A determinação de não metais por AAS é extremamente difícil, pois eles são difíceis de serem atomizados, bem como as suas linhas de absorção mais sensíveis se encontram na região do ultravioleta de vácuo do espectro eletromagnético (Butcher, 2013). Dessa forma, faz-se uso da espectrometria de absorção molecular (MAS), na qual se introduz um componente em excesso, que irá reagir com o analito e formar uma molécula diatômica numa condição de temperatura elevada (em chama ou em forno de grafite). Este tipo de prática pode ser realizado empregando instrumentos de baixa resolução, mas há limitações, como por exemplo, a incapacidade de variar a linha analítica da fonte, pois para as fontes de linhas não é possível variar as linhas de emissão, sendo que já foram usadas lâmpadas de cátodo oco que emitiam em regiões próximas onde ocorrem as transições moleculares (Resano *et al.*, 2014). Outros problemas eram a pobre resolução espectral, que resultava em absorção de bandas e não de linhas, e problemas com a correção do fundo (Butcher, 2013). Já empregando a HR-CS AAS é possível realizar a seleção da linha mais sensível da molécula, além de ter a capacidade de corrigir as interferências. Com isso, a determinação dos não metais P, S, N, F, Cl, Br e I tem sido reportadas empregando HR-CS AAS (Butcher, 2013).

Com a configuração instrumental do HR-CS AAS há a capacidade de se monitorar múltiplas linhas simultaneamente empregando a atomização em forno de grafite. Entretanto, essa capacidade é limitada, devido ao fato dessas linhas terem de estar dentro de uma estreita janela espectral. Essa janela é de cerca de 0,2 a 0,3 nm na região do ultra violeta, e pode alcançar 0,5 nm na região do visível

(Resano *et al.*, 2013). Dessa forma, as possibilidades de que dois ou mais elementos terem linhas presentes em uma região espectral tão estreita, são restritas. Outros pontos relacionados são o uso de linhas secundárias e a condição empregada para a análise. A possibilidade das linhas selecionadas serem linhas principais é muito reduzida, sendo assim, os elementos a serem analisados devem estar em concentração compatível com as sensibilidades das linhas empregadas. E como último requisito, está o fato da condição de análise empregada ter que ser a mesma para ambos os analitos o que requer a adoção de condições de compromisso (Resano *et al.*, 2013). Entretanto, a possibilidade de se realizar análises simultâneas empregando AAS é uma grande vantagem.

Em um trabalho recente, Geisler e colaboradores (Geisler *et al.*, 2015), apresentaram um instrumento com monocromador de configuração diferenciada, com uma resolução que é comparável ao instrumento de alta resolução já disponível comercialmente. Entretanto, para este instrumento foi empregado um detector de arranjo de dispositivos de carga acoplada (CCD) composto por 2048×512 pixels independentes, cobrindo uma região espectral de 193 a 390 nm, com possibilidade de determinação de 47 elementos químicos de forma simultânea.

2.7 Uso da HR-CS AAS para medidas isotópicas de Li

O lítio é um elemento químico que possui apenas dois isótopos estáveis, de massas atômicas 6 e 7, com abundâncias naturais de 7,503 e 92,497%, respectivamente (Sahoo e Masuda, 1998). Essas abundâncias naturais representam apenas valores médios e podem variar de forma natural (Riley Jr., 1987). A determinação da composição isotópica de Li é de grande importância em vários campos da ciência, tais como geoquímica, astrofísica, nuclear e biomedicina (Sahoo e Masuda, 1998). Na área ambiental, a determinação da composição isotópica de Li é relevante devido a este metal ter muitas características favoráveis como um traçador geoquímico (Tomascak, 2004; Tang *et al.*, 2007)

Um processo natural que provoca alterações na composição isotópica do Li é o fracionamento, no qual ocorrem partições diferenciais de ^6Li e ^7Li entre sólidos e fases aquosas, em que ^7Li é preferencialmente particionado em fase aquosa e ^6Li é facilmente incorporado em sólidos (Taylor e Urey, 1938; Chan *et al.*, 1999; Chan *et al.*, 2002; Yamaji *et al.*, 2001; Wunder *et al.*, 2006).

Uma variedade de métodos tem sido empregada para a análise isotópica de Li; todavia, os métodos baseados na espectrometria de massa se destacam, incluindo a espectrometria de massa com ionização térmica (TIMS) (Chan, 1987; Ahmed *et al.*, 2002; Sahoo e Masuda, 1998), ICP-MS quadrupolar (Kosler *et al.*, 2001; Misra e Froelich, 2009) e com multicoletor (MC-ICP-MS) (Platzner *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2013; Magna *et al.*, 2004; Choi *et al.*, 2010). Para todos esses métodos os principais problemas estão associados ao processo de fracionamento durante a ionização, causando um efeito de discriminação de massa, e à dificuldade de promover análises com elevada precisão para essas massas atômicas (Chan, 2004).

Métodos ópticos de análise também têm sido propostos para a análise isotópica de Li, dentre eles a espectrometria de fluorescência atômica com excitação por laser (LEAFS) (Smith *et al.*, 1998), AAS (Meier, 1982; Wizemanne Niemax, 2000; Birch *et al.*, 1978) e ICP OES (Zolfonoun, 2015). Esses métodos se baseiam nos processos de absorção e emissão que ocorrem na região de 670,8 nm, uma região de absorção resultante de um tripleto para a mistura natural dos dois isótopos (Chan, 2004).

Alan Walsh já havia discutido a possibilidade da AAS em promover a determinação dos isótopos de Li, já que a absorção ocorre na região de 670,8 nm, com cada isótopo absorvendo a radiação eletromagnética em doubletos separados por 15 pm (Welz e Sperling, 1999), como demonstra a Figura 2.

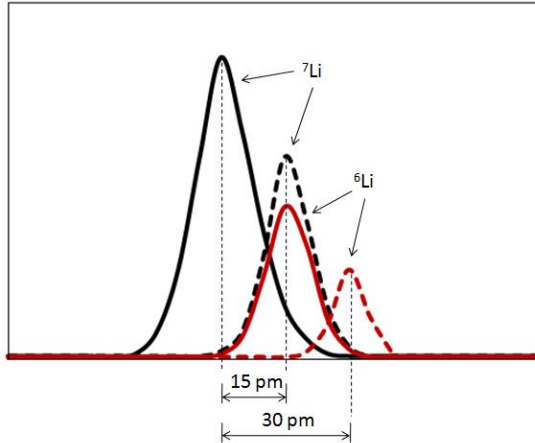


Figura 2. Representação do espectro de absorção atômica dos isótopos de Li que ocorrem na região próxima a 670,8 nm.

Para a AAS, foram desenvolvidas estratégias como o uso de lâmpadas de cátodo oco fabricadas com cátodos enriquecidos com os isótopos ${}^6\text{Li}$ ou ${}^7\text{Li}$, ou seja, uma lâmpada para cada isótopo (Meier, 1982; Divis e Clarck, 1978). Entretanto, esta alternativa não proporcionou precisão suficiente para que fosse vantajosamente aplicada. Em outra investigação, Heitmann e colaboradores (Heitmann *et al.*, 2007) avaliaram as variáveis de obtenção de sinal por um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução, conduzindo a determinação de Li por chama ar-acetileno. Os autores concluíram que mesmo com um instrumento de alta resolução não foi possível observar a estrutura fina de absorção de ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$. Entretanto, para outros elementos em investigações distintas, os autores verificaram, de forma satisfatória, que é possível conduzir estimativas da composição isotópica de B (Wiltse *et al.*, 2009) e Cl (Nakadi *et al.*, 2015) empregando a HR-CS AAS.

3. Objetivos

3.1 Objetivos gerais

Desenvolver métodos analíticos para a determinação de elementos traço em amostras de tabaco, material particulado e sedimento, empregando diferentes estratégias de preparo de amostra combinadas com as técnicas de ICP-MS e HR-CS AAS. Paralelamente, objetivou-se investigar a possibilidade de conduzir análise isotópica de Li empregando HR-CS AAS.

4. Desenvolvimento de métodos para a determinação de elementos traço em amostras de tabaco por extração ácida assistida por ultrassom e análise por ICP-MS

4.1 Objetivos Específicos

- Otimizar o processo de extração assistida por ultrassom para Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de tabaco;
- otimizar as condições instrumentais do ICP-MS para a determinação de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de tabaco;
- avaliar a exatidão do procedimento com a utilização de amostra de referência certificada e com a utilização de procedimento de preparo de amostras tradicional;
- promover aplicação analítica.

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Instrumentação

Todas as análises foram conduzidas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado modelo ELAN 6000 (Perkin Elmer-SCIEX, Thornhill, Canadá), equipado com sistema de nebulização pneumática tipo “cross-flow” e câmara de nebulização tipo Scott. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo) foi usado como gás de nebulização e para a geração do plasma.

Para o preparo das amostras foram empregados um moinho de bolas (Retsch, Haan, Alemanha) modelo MM200 e uma centrífuga microprocessadora, modelo Q222TM (Quimis, Diadema, SP). As digestões assistidas por microondas foram realizadas em um sistema Ethos Plus (Milestone, Sorisole, Itália). Um banho de ultrassom modelo T50 (Thornton, São Paulo) foi empregado nos procedimentos de extração ácida, operando a uma frequência fixa de 40 kHz.

4.2.2 Reagentes e amostras

Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi purificado por dupla destilação abaixo da temperatura de ebulição em um destilador de quartzo (Kürner, Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Água deionizada foi obtida através de um sistema Milli-Q (Millipore, Darmstadt, Alemanha) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm. Uma solução estoque multielementar ICP-3 (Perkin-Elmer) contendo 10

mg L⁻¹ dos analitos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb, foi utilizada para o preparo das soluções de calibrações. Também foram usadas soluções de Rh 1000mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich, St Louis, EUA) e peróxido de hidrogênio 30% (Merck).

Uma amostra de referência certificada de tabaco do oriente, CTA-OTL-1(Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Varsóvia, Polônia) foi usada para avaliar a exatidão do método. Amostras de tabaco de diferentes marcas foram adquiridas no comercio local da cidade de Florianópolis, Santa Catarina.

4.2.3 Preparo das amostras e análise por ICP-MS

Inicialmente, as amostras foram levadas a estufa por 2 h a 60°C, depois mantidas em dissecador por 24 h a fim de eliminar a umidade e devidamente armazenados em tubos de polipropileno. Após este procedimento, as amostras de tabaco foram moídas e homogeneizadas utilizando moinho de bolas de ágata por 15 min a uma frequência de 30 Hz.

Para as extrações ácidas, triplicatas de cerca de 100 mg das amostras moídas foram pesadas diretamente em frascos de polipropileno e em seguida foi adicionado HNO₃ para uma concentração de 0,7 mol L⁻¹, em um volume final de 10 mL. A mistura foi levada para o banho de ultrassom por 30 min. Por fim, foi centrifugada a 2000 rpm por 10 min e a fase aquosa foi coletada e diluída adequadamente.

Para comparação dos resultados, foram realizadas digestões ácidas assistidas por microondas. Neste procedimento, foram pesadas massas de cerca de 200 mg das amostras de tabaco diretamente nos frascos do microondas, seguidos pela adição de 5,0 mL de HNO₃ concentrado e 1,0 mL de H₂O₂. A mistura foi submetida ao programa de aquecimento por microondas, que constou de aquecimento de 25°C a 90°C em 90 s, de 90°C a 130°C em 5:00 min, de 130°C a 190°C em 3min e 30s e aquecimento a 190°C por 10 min, seguindo recomendação do manual do fabricante. Por fim, as soluções foram avolumadas para 30 mL.

Foram otimizadas as variáveis fator de diluição, tempo de sonicação e concentração do HNO₃, buscando uma condição de baixo consumo de reagentes e elevada frequência analítica do procedimento, levando em consideração a exatidão do método.

Para as medidas por ICP-MS, foram monitorados os isótopos ¹³⁸Ba, ¹¹¹Cd, ⁵⁹Co ⁵³Cr, ⁶³Cu ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni e ²⁰⁸Pb para a determinação dos

seus respectivos elementos químicos, sendo monitorado o sinal de ^{103}Rh como padrão interno. A Tabela 2 especifica as condições de operação do ICP-MS.

Tabela 2. Condições operacionais do ICP-MS empregadas nas análises de tabaco.

Potência de radiofrequência		1100 W
Vazão de gás:		
	Principal	15,0 L min ⁻¹
	Intermediária	1,0 L min ⁻¹
	Nebulização	0,95 L min ⁻¹
Cones		
	Sampler/ skimmer	Pt
Medida do Sinal		<i>Peak Hopping</i>
Leituras por replicate		50
Replicatas		3
<i>Dwell Time</i>		50 ms
Modo do <i>Auto lens</i>		Ativo
Voltagens do detector:		
	Pulso	1000 V
	Analógico	-1950 V
	Tempo morto	50 ns
	Modo de operação	Dual

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Otimização das condições de extração

O método de extração que utiliza solução aquosa de HNO_3 como meio extrator teve os parâmetros tempo de sonicação e concentração do ácido otimizados de forma univariada. Em princípio, para uma amostra, variou-se o tempo de sonicação entre 15 e 60 minutos, mantendo a concentração do ácido constante em $1,4 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.

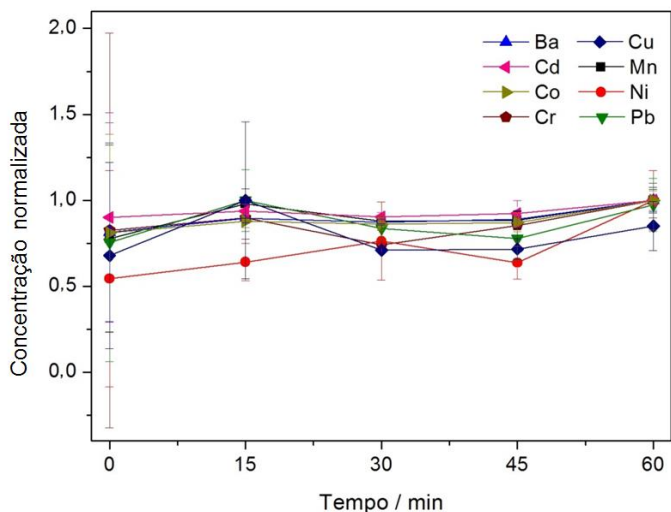


Figura 3. Efeito do tempo de exposição da suspensão à energia de ultrassom sobre as concentrações normalizadas em relação ao maior valor de concentração para elementos traço no sobrenadante em amostra de tabaco com massa de 100 mg em HNO_3 1,4 mol L^{-1} (n=3).

Os resultados mostram que somente com o ácido (sem a exposição ao US) já seria possível extrair uma fração significativa dos analitos, e a partir de 15 min de exposição ao US a extração é máxima, já que a partir deste período de exposição não há variações significativas nos sinais observados para os analitos. A energia associada ao US promove a quebra das partículas sólidas, aumentando a área de contato com o meio extrator e, assim, aumentando a eficiência de extração. Quando não há aplicação do US, as extrações são ineficientes e os desvios são muito elevados pois as extrações ocorrem de forma parcial. Neste caso, o tempo de 15 min de sonicação já poderia ser empregado no método; entretanto, para este tempo a repetitividade não foi satisfatória. Assim, optou-se pela adoção de 30 min de sonicação.

A posição dos frascos dentro do banho ultrassônico pode ser um fator significativo no processo, pois a posição vai estar diretamente relacionada com a distribuição das ondas ultrassônicas durante as extrações. Todavia, não foram realizados testes para verificar este efeito, mas a sua avaliação pode ser feita considerando as precisões observadas.

A concentração de HNO_3 também foi otimizada, variando-se a concentração de 0 a 1,4 mol L^{-1} , mantendo-se o tempo de sonicação

constante em 30 minutos. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.

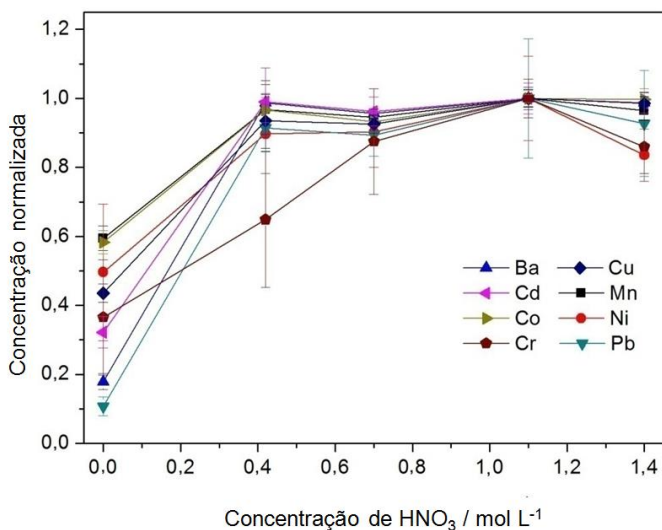


Figura 4. Efeito da concentração de HNO₃ sobre a concentração normalizada em relação ao maior valor, para elementos traço no sobrenadante em amostra de tabaco com massa de 100 mg, tempo de sonicação de 30 min (n=3).

Os resultados mostram que apenas com água já ocorre extração dos elementos a partir da amostra de tabaco e com a concentração de 0,4 mol L⁻¹ extrações eficientes são observadas, exceto para Cr. Entretanto, assim como para o tempo de sonicação, esta concentração não foi selecionada, pois resultou em baixa repetitividade em relação ao observado para as demais concentrações de ácido. Já para a maior concentração, de 1,4 mol L⁻¹, as concentrações de alguns analitos decresceram, o que pode ser consequência da extração de concomitantes para o meio. Assim, a concentração de 0,7 mol L⁻¹ foi selecionada para ser empregada nas extrações.

Para o instrumento de ICP-MS usado, foram realizadas as otimizações da vazão do gás de nebulização e da potência de radiofrequência utilizando um padrão aquoso e um extrato da amostra contendo os analitos. As condições ideais foram obtidas para a vazão de 0,95 L min⁻¹ e potência de 1100 W.

A extração empregando solução de HNO_3 não é seletiva apenas para os analitos, sendo que parte da matriz também é extraída para o meio aquoso. Essa porção da matriz extraída pode causar problemas de instabilidade do sinal, principalmente devido à presença de compostos orgânicos que levam à deposição de partículas sobre os cones amostrador e *skimmer*, reduzindo a eficiência de transmissão dos íons para o interior do ICP-MS. Dessa forma, foi estudado o efeito do fator de diluição do sobrenadante resultante das extrações em meio ácido sobre os sinais analíticos dos elementos determinados. Foram monitorados os sinais para oito elementos em um período de 30 min, empregando fatores de diluição 1:10, 1:20 e 1:50. Os resultados estão apresentados na Figura 5 como sinal relativo normalizado em relação ao primeiro valor (tempo zero), com aspiração contínua de uma amostra de tabaco preparada pelo procedimento otimizado e diluída adequadamente.

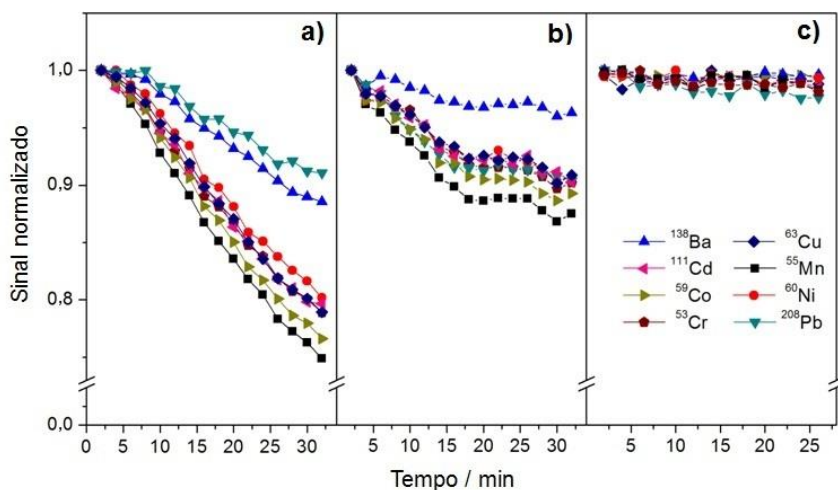


Figura 5. Efeito do fator de diluição sobre o sinal normalizado em relação ao maior valor, para os isótopos dos analitos monitorados no sobrenadante de uma amostra de tabaco, com massa de 100 mg, tempo de sonicção 30 min e HNO_3 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções com fatores de diluição de: a) 1:10, b) 1:20 e c) 1:50 (v/v), foram introduzidas continuamente no instrumento

Os resultados da Figura 5, em que os sinais estão normalizados em relação ao sinal do tempo zero para cada analito, demonstram que

fatores de diluição relativamente baixos, como 1:10 (v/v), resultam em uma diminuição expressiva da sensibilidade para todos os analitos monitorados com o passar do tempo de aspiração da solução. Após um aumento da diluição para 1:20, a diminuição da sensibilidade em relação ao tempo é menos pronunciada, com um máximo de 10% de perda de sensibilidade em 30 minutos de introdução contínua. Estes resultados sugerem que a presença de compostos orgânicos, extraídos juntamente com os analitos, leva a uma considerável concentração de carbono introduzido no instrumento de ICP-MS, sendo necessária uma diluição mais elevada para atenuar esse efeito não espectral e proporcionar estabilidade à sensibilidade das análises. Os resultados mostrados na Figura 5c, para o fator de diluição de 1:50, demonstram que essa maior diluição foi adequada e não foram observados decréscimos significativos da sensibilidade em relação ao tempo para o período estudado de 30 minutos.

O padrão interno, que tem como uma das principais funções corrigir os desvios causados pelas oscilações na sensibilidade instrumental, poderia ser uma alternativa para o efeito causado por baixos fatores de diluição. Assim, inicialmente o padrão interno poderia corrigir os desvios causados pela variação da sensibilidade, mas com o decorrer do tempo e da intensidade do decréscimo, o efeito sobre o resultado seria inevitável. De qualquer forma, na diluição 1:10 os metais Ba e Pb, que têm baixos potenciais de ionização, exibiram menor perda de sensibilidade em relação aos demais, indicando que a atuação do padrão interno ocorreria de forma desigual para todos os analitos. Já na diluição 1:20, apenas o Ba se diferenciou dos demais, o que também poderia representar erros nas análises. Um problema relacionado a um fator de diluição mais elevado é a perda do poder de detecção, sendo que alguns destes analitos encontram-se em concentrações muito baixas.

4.3.2 Parâmetros de mérito

Os limites de detecção (LOD) foram calculados como três vezes a relação entre o desvio padrão de dez medições do branco e a inclinação da curva de calibração, considerando a diluição utilizada (volume final de 10 mL e diluição de 1:50) e a massa média das amostras (100 mg). Os limites de quantificação (LOQ) foram calculados como 3,3 vezes o LOD, sendo que os limites encontrados estão apresentados na Tabela 3. Nesta tabela também estão apresentados os valores de LOD e LOQ para o método de digestão que foi empregado para avaliar a exatidão, sendo

que eles foram calculados de forma semelhante, modificando apenas a massa e a diluição.

Tabela 3. Limites de detecção e de quantificação calculados para o método de extração ácida assistida por US e de digestão ácida assistida por microondas, em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Analito	Extração		Digestão	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Ba	0,2	0,6	0,1	0,3
Cd	0,01	0,04	0,005	0,01
Co	0,01	0,02	0,002	0,01
Cr	0,1	0,4	0,1	0,2
Cu	0,1	0,3	0,1	0,3
Mn	0,001	0,002	0,001	0,004
Ni	0,1	0,3	0,05	0,1
Pb	0,05	0,1	0,01	0,05

Em geral, os LOD do método de digestão ácida assistida por microondas foram menores que no método proposto de extração ácida, o que é devido ao fato de que na digestão foram utilizadas maiores massas de amostra e um menor fator de diluição. Apesar disso, os valores de LOD e LOQ para o método de extração comprovam que o método é suficientemente sensível para a determinação destes metais em amostras de tabaco.

4.3.2.1 Avaliação da exatidão

Para avaliar a exatidão do método de extração ácida assistida por ultrassom foi utilizado um material de referência certificado de folhas de tabaco do oriente (CTA-OTL-1) e também foi feita a comparação dos resultados com a digestão ácida assistida por microondas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos para a análise da amostra de referência certificada CTA-OTL-1 empregando o método de extração ácida assistida por ultrassom e análise por ICP-MS. Resultados expressos como média e intervalo de confiança, calculados com nível de 95% de confiança e n=3, em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Análito	Concentração certificada	Extração	Digestão
Ba	84,2 ± 11,5	73 ± 4	72,0 ± 8,0
Cd	1,12 ± 0,12	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,2
Co	0,879 ± 0,039	0,60 ± 0,1	0,77 ± 0,03
Cr	2,59 ± 0,32	2,5 ± 0,6	2,7 ± 0,5
Cu	14,1 ± 0,5	13 ± 3	13 ± 2
Mn	412 ± 14	413 ± 36	364 ± 43
Ni	6,32 ± 0,65	5,6 ± 0,2	5,6 ± 1,1
Pb	4,91 ± 0,8	3,7 ± 0,5	4,4 ± 0,8

Observa-se na Tabela 4 que os resultados obtidos para os dois métodos estão em concordância com os valores certificados, sendo que o teste t para um nível de confiança de 95% não demonstra diferença significativa para a maioria dos casos. Contudo, para Co a concentração determinada empregando o método proposto foi cerca de 30% menor que a concentração certificada, o que remete à possibilidade de que a extração esteja ocorrendo de forma parcial, ocasionando problema de exatidão. Já para os demais elementos, os resultados indicam que a extração é quantitativa nas condições ótimas.

A exatidão pôde ser confirmada também através da análise de uma amostra de tabaco que foi submetida à digestão ácida assistida por microondas. Os resultados estão apresentados na Tabela 5, demonstrando concordância entre as concentrações.

Tabela 5. Comparação entre as concentrações de uma amostra de tabaco, preparada através de digestão assistida por microondas e por extração ácida assistida por ultrassom. Resultados expressos como média e intervalo de confiança, calculados com nível de 95% de confiança e $n=3$, em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Analito	Extração	Digestão
Ba	121± 4	123± 9
Cd	0,61 ± 0,07	0,64± 0,12
Co	0,59 ± 0,06	0,81± 0,15
Cr	2,2 ± 0,5	2,2 ± 0,6
Cu	14 ± 1,0	16,1 ± 1,4
Mn	176 ± 2	197± 16
Ni	1,6± 0,2	1,7 ± 0,2
Pb	0,51 ± 0,13	0,64± 0,17

Para o material de referência certificado o método de extração resultou em repetitividade satisfatória, com desvios padrão relativos menores que 14% para três preparos individuais da amostra. Contudo, para a amostra de tabaco analisada, foram observados RSD mais elevados para Cr, Co e Pb, em que, para os dois últimos, a baixa concentração (próximo ao LOQ, considerando a diluição) contribuiu para este efeito. Já para Cr, a explicação está no fato de que a determinação deste metal foi realizada através do monitoramento do isótopo de massa 53, que tem uma baixa abundância isotópica natural (em torno de 9,5%), ao invés do monitoramento do isótopo de massa 52, de maior abundância. Em contrapartida, sobre o isótopo 52 pode ocorrer interferência causada pelo íon poliatômico $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, facilmente gerado quando é introduzida amostra com a presença de compostos orgânicos ou de teores residuais de carbono dissolvido. Dessa forma, a quantificação deste metal através do monitoramento do isótopo de razão m/z 53 somado ao fato de se promover uma elevada diluição, produziu efeitos indesejáveis sobre a precisão, embora tenha se constituído na alternativa mais viável para a quantificação.

4.3.4 Aplicação analítica

Com o método de extração ácida assistida por ultrassom otimizado e todas as suas condições definidas, foram determinados os metais traço em três amostras de tabaco adquiridas no comércio local da

cidade de Florianópolis, SC. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Determinação de elementos traço em amostras de tabaco de três marcas comerciais de cigarros, empregando a metodologia de extração ácida assistida por ultrassom e determinação por ICP-MS. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$, n=3.

Analito	Marca A	Marca B	Marca C
Ba	162 ± 6	153 ± 3	157 ± 5
Cd	0,71 ± 0,05	0,63 ± 0,03	0,84 ± 0,02
Cr	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Cu	15,3 ± 0,9	14,8 ± 0,7	12,9 ± 0,6
Mn	193 ± 5	195 ± 10	214 ± 19
Ni	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Pb	0,38 ± 0,03	0,44 ± 0,01	0,42 ± 0,03

Os resultados mostram que dos metais determinados em tabaco de cigarros, os que se encontram em maiores concentrações são Mn e Ba. Os que tiveram menores concentrações foram Cd, Cr, Ni e Pb. Deve-se ressaltar, todavia, que estes metais são reportados na literatura como carcinogênicos (Stavrides, 2006; Smith *et al.*, 2001).

Em um trabalho de 2011, Viana (Viana *et al.*, 2011) e colaboradores Realizaram a determinação de As, Pb, Cd, Cr e Ni em 20 marcas de cigarros brasileiros. As concentrações médias de Pb, Cd, Cr e Ni foram, $0,27 \pm 0,054$, $0,65 \pm 0,091$, $1,43 \pm 0,63$ e $1,26 \pm 0,449 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Em comparação com este trabalho, foram encontradas concentrações muito semelhantes, indicando um padrão nas concentrações destes elementos traço em amostras de tabaco.

Considerando a comparação entre os dois métodos de preparo de amostra empregados, o procedimento de digestão requer um tempo de 21 minutos para o programa de aquecimento, além das etapas de pesagem, fechamento e abertura dos frascos, resfriamento e limpeza após as digestões. O tempo necessário para uma única batelada pode consumir entre 2 a 3 horas, para um número limitado de amostras (número de frascos do microondas). Comparativamente, a extração ácida assistida por ultrassom é muito atrativa, requerendo apenas 30 minutos de extração e com um possível maior limite formal para o número de frascos. O método é caracterizado, ainda, por um número menor de etapas, o que implica diretamente na redução do tempo requerido, bem como na simplificação do processo.

3.4 Conclusões parciais

O método proposto mostrou-se como uma alternativa simples e rápida para o preparo de amostras de tabaco, eliminando a necessidade de procedimentos de preparo mais laboriosos. Resultados com boa exatidão foram obtidos para a determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb, e respostas semi quantitativas foram obtidas para Co.

5. Desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento empregando análise por suspensão e HR-CS ETAAS

5.1 Objetivos Específicos

- Otimizar os programas de temperatura empregados em HR-CS ETAAS, bem como o uso de modificadores químicos para a determinação de Cr e Ti em amostras de sedimento introduzidas na forma de suspensão;
- investigar a viabilidade da determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento por HR-CS ETAAS e introdução das amostras por suspensão;
- otimizar, de forma multivariada, as condições de preparo da suspensão para determinação simultânea de Cr e Ti;
- avaliar a exatidão do método com a utilização de materiais de referência certificados;
- promover aplicação analítica.

5.2 Experimental

5.2.1 Instrumentação

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContraAA 700 (AnalytikJena AG, Jena, Alemanha) equipado com atomizador de forno de grafite aquecido transversalmente e amostrador automático MPE 60, para introdução de amostras líquidas. Os demais equipamentos empregados, como moinho de bolas, centrífuga, banho de ultrassom, forno microondas e ICP-MS foram descritos na seção 3.1.1.

5.2.2 Reagentes, padrões e amostras

Foram usados HNO_3 65% (m/m) (Vetec, Rio de Janeiro, RJ) e HF 50% (m/m) (Química Moderna, Barueri, SP) para o preparo das suspensões e nas digestões e H_2O_2 30% (m/m) (Merck) foi usado como reagente auxiliar nas digestões. Soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de Cr e Ti (SpecSol, São Paulo, SP) foram usadas para preparar as soluções de calibração. Três materiais de referência certificados de sedimento marinho, PACS-2, MESS-3 e HISS-1 (National Research Council of Canada, Ottawa, Canadá) foram empregados para avaliar a exatidão do

método. Foram analisadas também quatro amostras de sedimento, coletadas em áreas de mangue da cidade de Florianópolis, Santa Catarina.

5.2.3 Preparo das amostras e análise por HR-CS ETAAS

As amostras foram homogeneizadas usando moinho de bolas a uma frequência de 30 Hz durante 15 minutos, em seguida foram passadas por uma malha de 67 μm para controle do tamanho médio de partícula.

Para o procedimento de preparo das suspensões foram usadas massas médias de 50 mg de amostra, pesadas diretamente em frascos de polipropileno, seguido pela adição de HNO_3 e HF para concentrações finais de 0,4 e 0,1 mol L^{-1} , respectivamente, em 10 mL. Os frascos contendo as suspensões foram levados para o banho de ultrassom, onde permaneceram por 20 minutos.

Para as digestões assistidas por microondas foram usadas massas de aproximadamente 100 mg de amostra, pesadas nos frascos do microondas, e adicionados 4,0 mL de HNO_3 , 0,5 mL de HF e 1,0 mL de H_2O_2 concentrados. A mistura foi levada para o sistema de digestão e submetida ao programa de aquecimento, que constou de três etapas: de 25 a 60°C em 1 minuto, de 60 a 200°C em 10 minutos e permanência em 200°C por 15 minutos. Após a digestão, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi transferido para tubos de polipropileno, onde foram avolumadas para 30,0 mL com água deionizada.

As análises das suspensões por HR-CS ETAAS foram realizadas com calibração por adição de analito contendo a mesma proporção de ácidos, sendo introduzidos 15 μL de amostra em cada injeção no forno de grafite, bem como 10 μL de uma solução de Pt 100 mg L^{-1} (modificador). As determinações simultâneas de Cr e Ti foram realizadas através das linhas espectrais 428,972 e 428,907 nm, respectivamente, com aplicação do programa de temperatura otimizado que está apresentado na Tabela 7. Foram usados tubos de grafite sem plataforma e a homogeneização das suspensões antes de cada introdução foi realizada empregando uma pipeta de Pasteur.

Tabela 7. Programa de temperatura aplicado no HR-CS ETAAS para a determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento em suspensão.

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/°C s ⁻¹	Permanência/s
Secagem I	90	5	10
Secagem II	110	5	20
Pirólise	1100	500	10
“Auto zero”	1100	0	5
Atomização	2700	2000	10
Limpeza	2701	500	4

* Em todas as etapas foi adotada uma vazão interna de Ar de 2,0 L min⁻¹, exceto na atomização, quando a vazão foi interrompida.

Para as análises por ICP-MS, as amostras digeridas foram diluídas 1:50 e o sinal de ¹⁰³Rh, monitorado como padrão interno. Foram monitorados os isótopos ⁵²Cr e ⁴⁷Ti, sendo que os parâmetros instrumentais do ICP-MS estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros instrumentais do ICP-MS para a determinação de Cr e Ti.

Potência de radiofrequência		1100 W
Vazões de gás:		
	Principal	15,0 L min ⁻¹
	Auxiliar	1,0 L min
	Nebulização	0,96 L min ⁻¹
Cones		
	Amostrador/ skimmer	Pt
Sinal		Peak Hopping
Leituras/replicate		50
Replicatas		3
Dwell Time		50 ms
Modo de <i>auto lens</i>		Ativo
Voltagens do detector:		
	Pulso	1600 V
	Analógico	-2660 V
	Tempo morto	50 ns
	Modo de operação	Dual

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Avaliação de viabilidade da determinação simultânea de Cr e Ti

A determinação simultânea usando HR-CS AAS pela integração dos picos em uma mesma janela espectral é possível quando há linhas espectrais dos analitos numa região de até 0,3 nm (Resano *et al.*, 2011), sendo esse valor variável dentro da região analisada do espectro eletromagnético. Por se tratarem, em geral, de linhas secundárias, a possibilidade de aplicação requer que as sensibilidades das linhas sejam suficientemente adequadas.

Para ambos, Cr e Ti, foram usadas linhas secundárias em 429,972 e 428,907 nm, respectivamente. Com isso, as linhas empregadas estão incluídas em uma faixa menor que 0,3 nm na região do visível. Já em relação às sensibilidades, Cr possui uma condição mais favorável de 22% de razão de sensibilidade, mas Ti que tem sensibilidade relativamente inferior, de 1,7%, encontra-se em amostras de sedimento em concentrações mais elevadas, por ser um elemento mais abundante na crosta terrestre (Taylor, 1964). Com essas condições, a determinação simultânea desses dois metais em sedimento é uma alternativa viável.

A diferença de sensibilidade pode ser notavelmente visível com a observação da Figura 6, na qual se verifica que o sinal de Ti é menos pronunciado do que o sinal de Cr, para um padrão analítico contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e 7,5 mg L^{-1} de Ti (Figura 6a) e para uma amostra de sedimento (Figura 6b). Na Figura 6a, podem ser observados quatro sinais, sendo um mais pronunciado proveniente do Cr e outros três de mesma magnitude que são de Ti (o central com 1,7% de sensibilidade, e os outros dois com 1,4%), mas apenas um, o central, foi considerado. Entretanto, para a Figura 6b, que representa o espectro tridimensional obtido pela análise de uma amostra de sedimento, são observados três sinais adicionais, que são oriundos da absorção de radiação por átomos de Fe, o que permitiria sua determinação juntamente com os outros dois elementos. Todavia, as três linhas secundárias de Fe não apresentam sensibilidade adequada a este propósito.

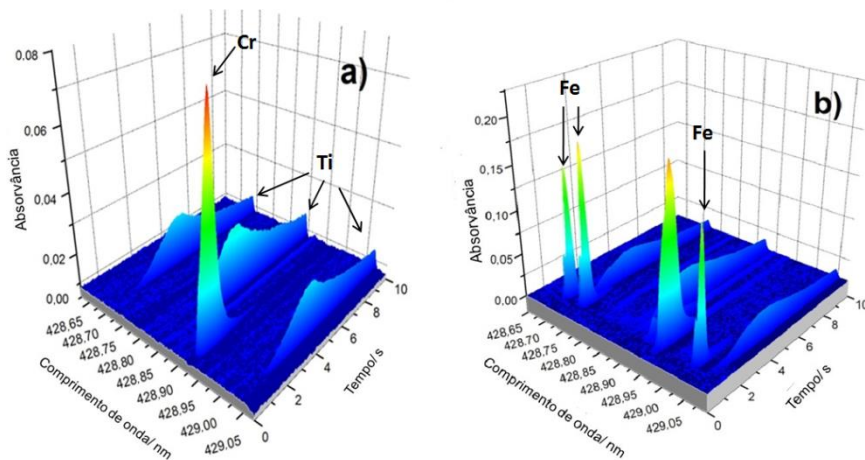


Figura 6. Espectros resolvidos temporalmente obtidos por HR-CS ETAAS analisando a) um padrão aquoso contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Ti, e b) uma amostra de sedimento marinho, ambos empregando as temperaturas de 1100°C e 2700°C de pirólise e atomização, respectivamente, na presença de $1,0\mu\text{g}$ de Pt como modificador em solução.

5.3.2 Otimização das temperaturas de pirólise e atomização

As temperaturas de pirólise e atomização foram otimizadas para obter a melhor condição de detecção para Cr e Ti. Então, inicialmente, as temperaturas foram otimizadas empregando um padrão aquoso e uma amostra de sedimento e foi avaliada a utilização de tubos com e sem plataforma e com e sem uso de modificador químico (Pt). Os resultados encontrados estão apresentados nas Figuras 7 e 8.

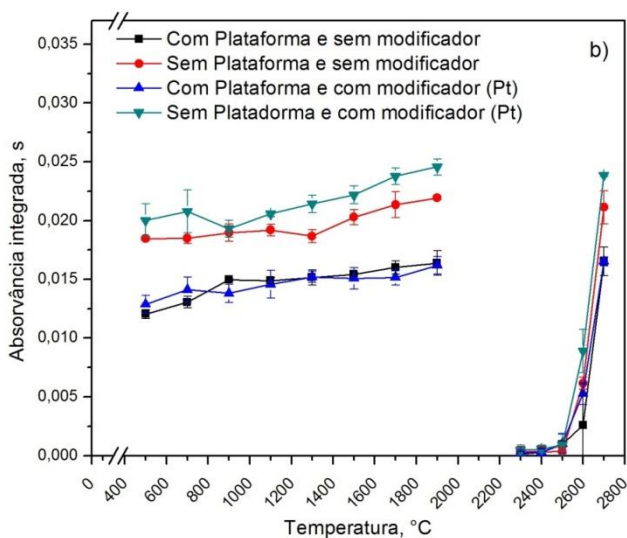
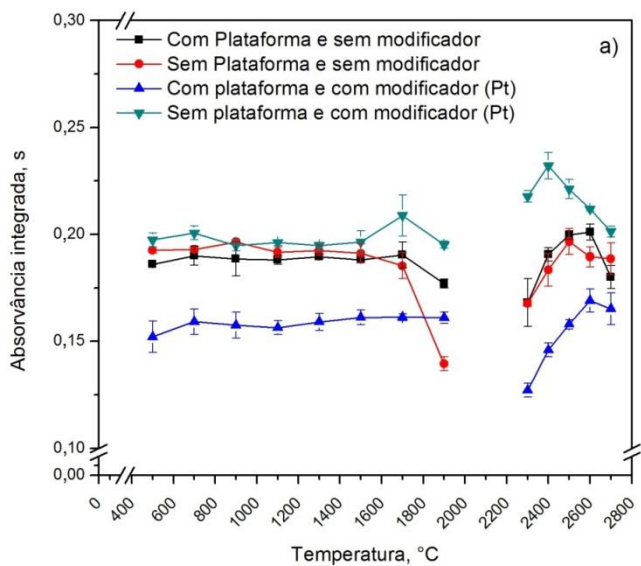


Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para a) Cr e b) Ti, usando um padrão aquoso contendo Cr $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e Ti $1,0 \text{mg L}^{-1}$, com e sem uso de plataforma ou de modificador.

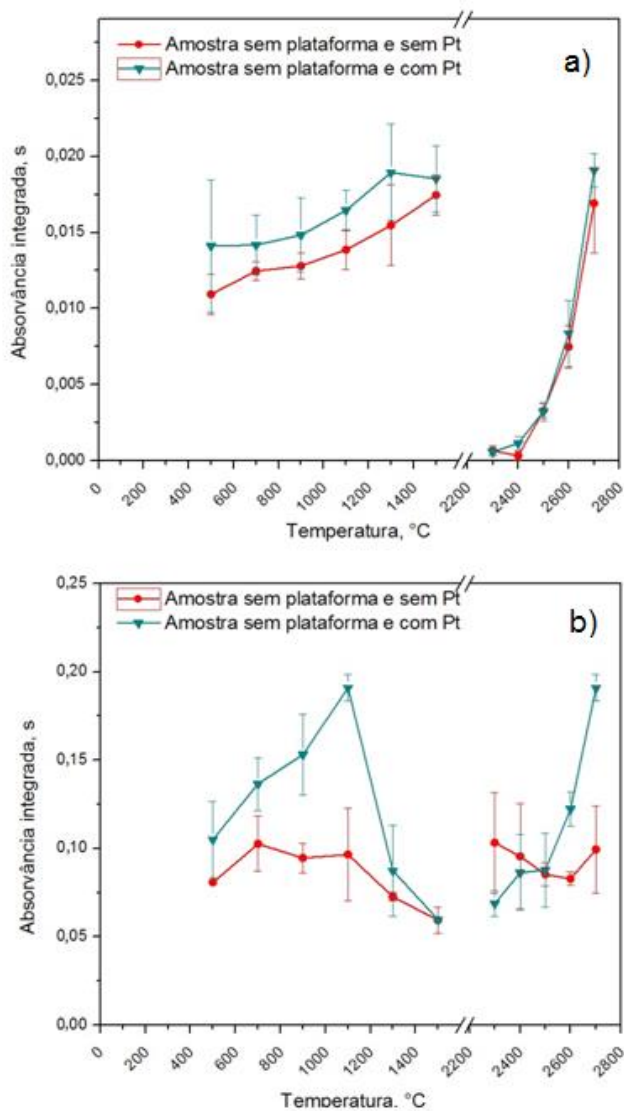


Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e atomização obtidas para uma amostra de sedimento para a) Ti b) Cr, nas condições com e sem uso de modificador e sem uso de plataforma.

As curvas de pirólise e atomização mostraram que o uso de forno de grafite com plataforma não favorece a sensibilidade para ambos os metais, algo esperado para elementos termicamente estáveis. As paredes do forno alcançam o máximo de temperatura mais rapidamente, melhorando a atomização para estes metais (Welz e Sperling, 1999). Em relação ao uso de modificador, observou-se que os sinais obtidos para Ti sem uso de modificador resultaram em elevado efeito de memória e sinais transientes longos. Assim, para melhorar as condições de análise para Ti, foi empregada a condição sem plataforma e uso de 10 µL de Pt 100 mg L⁻¹ como modificador em solução. A escolha deste modificador foi baseada no trabalho de Rello e colaboradores (Rello *et al.*, 2013), em que a condição adotada, visando melhorar a análise para Ti, também promoveu uma melhor condição para Cr.

Conforme pode ser verificado nas curvas de pirólise e atomização, ambos os analitos demonstraram elevada estabilidade térmica. Para a amostra, as temperaturas de pirólise mais adequadas usando modificador foram 1100 e 1300°C para Cr e Ti, respectivamente, mas como a condição para ambos deve ser única, foi adotada a temperatura de 1100°C. Já para a temperatura de atomização, com uso de modificador, para ambos, na maior temperatura, de 2700°C, foi observada a condição com maior sensibilidade e melhor perfil de sinal, sendo esta a condição de atomização adotada.

5.3.3 Otimização das condições de preparo das suspensões

De forma a buscar a condição que oferecesse a melhor forma de preparo das suspensões, foram otimizadas as variáveis concentração de HNO₃, concentração de HF e tempo de exposição a US. As otimizações foram realizadas de forma multivariada empregando um planejamento fatorial com três fatores e a medida do ponto central em quatro medidas independentes. As condições estudadas foram concentração de HNO₃ variando de 0,1 a 0,7 mol L⁻¹, de HF de 0 a 0,2 mol L⁻¹ e o tempo de homogeneização em 10, 20 ou 30 minutos. A resposta analisada pelo planejamento fatorial foi dada como a normalização em relação ao maior sinal de absorvância integrada para Cr e Ti e em seguida os valores normalizados dos dois metais foram somados, sendo esta abordagem uma alternativa para promover pesos iguais para ambos. Os resultados gerados estão apresentados em um gráfico de Pareto na Figura 9 e a matriz de dados empregada apresentada na Tabela A1 nos anexos.

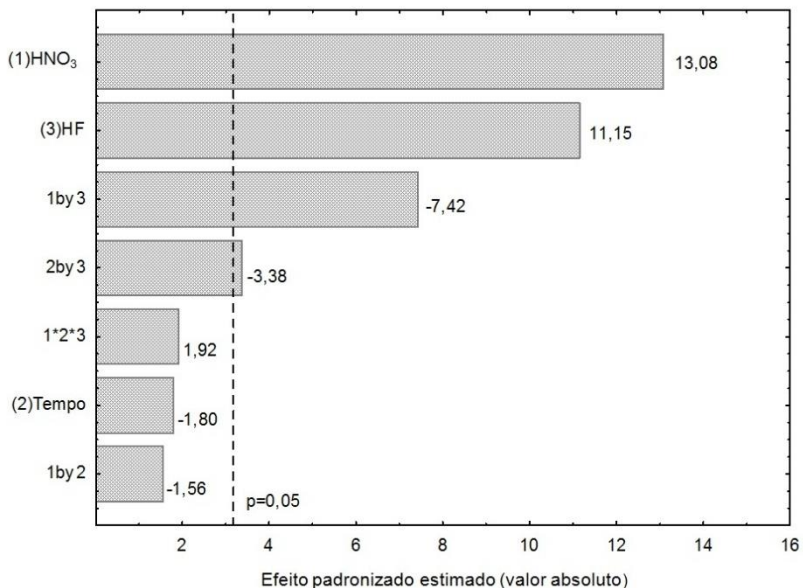


Figura 9. Gráfico de Pareto obtido pelo planejamento experimental multivariado para a otimização das concentrações de (1) HNO₃ e (3) HF e do tempo de homogeneização (2) para preparo de suspensões de sedimento visando a determinação simultânea de Cr e Ti por HR-CS AAS.

Como pode ser visto na Figura 9, as variáveis HF e HNO₃ foram as que causaram efeitos diretamente significativos sobre o procedimento de preparo das suspensões. Além disso, as interações entre os ácidos e o tempo de homogeneização foram respostas inversamente proporcionais, indicando que para tempos de homogeneização pequenos há a necessidade de elevadas concentrações dos ácidos para que se tenham elevadas respostas, devido ao fato de que HNO₃ promove extrações parciais para o meio aquoso, bem como HF reage com silicatos, ajudando na quebra das partículas e provocando melhores condições de extração (Vignola *et al.*, 2010). Mesmo assim, para longos tempos, a exposição a US não se apresentou como uma condição favorável, e tomando como base que o tempo não é um fator significativo, este foi adotado como 10 minutos.

A Figura 10, obtida a partir da otimização multivariada, mostra o efeito da interação entre HF e HNO₃. Como observado, as condições

ótimas para sinal podem ser obtidas em uma ampla faixa de combinação de valores, mas para ambos metais foi preferível empregar as concentrações de 0,4 e 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ e HF, respectivamente (ponto central).

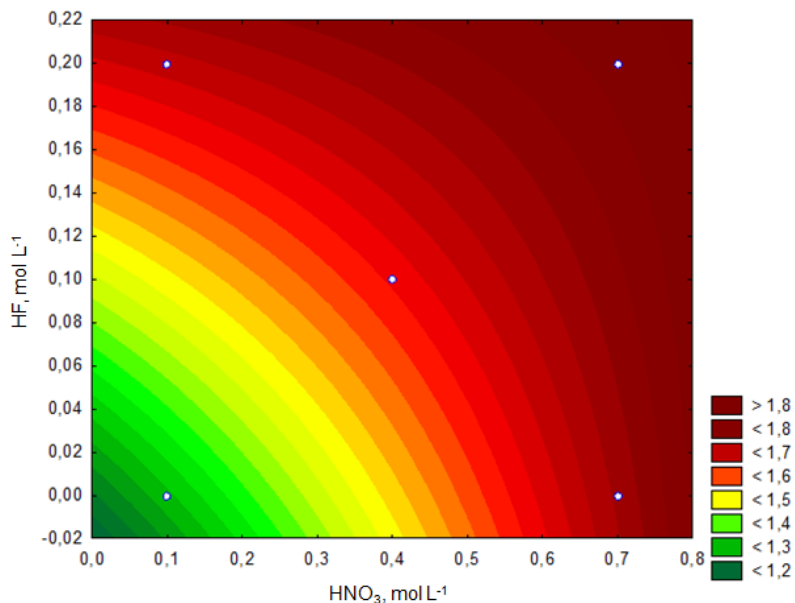


Figura 10. Gráfico de resposta do planejamento fatorial para a interação entre as duas variáveis significativas para o preparo das suspensões de amostras de sedimento, HNO₃ e HF.

A massa média empregada no preparo das suspensões, bem como tamanho de partícula, são variáveis comumente estudadas em trabalhos deste tipo (Cal-Prieto *et al.*, 2002), mas elas foram fixadas em 50 mg e 61 µm, respectivamente, de forma a facilitar o planejamento experimental. Outros pontos que levaram à seleção prévia da massa foram as elevadas concentrações de Cr e Ti presentes em amostras de sedimento e devido à redução de um potencial efeito de matriz provocado pela elevada quantidade de concomitantes quando se utilizam massas maiores (Krivan *et al.*, 1998; Meeravali e Kumar, 1998). Dessa forma, para um volume de 10 mL a massa adotada foi suficiente para

produzir sinais adequados, e conseqüentemente, resultados com boa precisão.

5.3.4 Parâmetros de mérito analítico

As curvas de calibração foram preparadas utilizando padrões aquosos e, para fins de comparação, foi conduzida também a calibração por adição de analito. A Tabela 9 traz os parâmetros de calibração obtidos pelas duas abordagens empregadas.

Tabela 9. Comparação dos parâmetros de calibração contra padrões aquosos e por adição de analito com a suspensão de uma amostra de sedimento.

	Calibração aquosa		Adição de analito	
	Inclinação, s L μg^{-1}	R^2	Inclinação, s L μg^{-1}	R^2
Cr	0,0034	0,9992	0,0011	0,992
Ti	0,0120	0,9992	0,0040	0,993

As inclinações obtidas para as duas curvas de calibração demonstram uma significativa diferença de sensibilidade para Cr e Ti para os analitos nas amostras e nos padrões aquosos. As sensibilidades para as curvas de calibração por adição de analito representaram 32 e 33% em relação à aquosa para Cr e Ti, respectivamente. Estes resultados dimensionam os efeitos de matriz causados pelos comportamentos dos analitos nas etapas de pirólise e, principalmente na atomização, bem como a perda de eficiência do modificador quando comparado à análise de uma solução (Cal-Prieto *et al.*, 2002). Com isso, a calibração por adição de analito é a forma mais adequada para a determinação simultânea de Cr e Ti em amostras de sedimento, sendo esta uma desvantagem do método.

A calibração por adição de analito é uma abordagem mais demorada, mas isso é compensado pela simplicidade do preparo das amostras, bem como do caráter simultâneo das análises.

Os LOD e LOQ foram calculados de forma semelhante ao modo descrito na seção 4.2.2, sendo que para ambos foram consideradas a massa de 50 mg e o volume da suspensão de 10 mL. Para Cr o LOD e LOQ foram 0,2 e 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, e para Ti foram 0,03 e 0,09 mg g^{-1} .

Três CRM de sedimentos (HISS-1, MESS-3 e PACS-2) foram usados para avaliar a exatidão do método proposto. As concentrações de

Cr e Ti determinadas estão apresentadas na Tabela 10, em comparação com as concentrações certificadas.

Tabela 10. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Ti em três CRM de sedimentos marinhos por HR-CS ETAAS e amostragem por suspensão. Resultados expressos com nível de confiança de 95% e n=3.

CRM	Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$		Ti, mg g^{-1}	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
MESS-3	105 \pm 4	112 \pm 13	4,4 \pm 0,6	4,2 \pm 0,8
HISS-1	30,0 \pm 6,8	26 \pm 7	0,76 \pm 0,04	0,70 \pm 0,09
PACS-2	90,7 \pm 4,6	88 \pm 3	4,43 \pm 0,32	4,3 \pm 0,4

A precisão, expressa como o desvio padrão relativo (RSD), foi melhor que 27% para Cr e 9,3% para Ti. O RSD de 27% para Cr foi obtido para a amostra HISS-1, mas o próprio certificado indica possíveis problemas na homogeneidade do material. A precisão é um fator crítico no que diz respeito à análise de suspensões, sendo que até mesmo a utilização de forno de grafite sem plataforma pode trazer prejuízos, mas os resultados encontrados são considerados satisfatórios.

5.3.5 Aplicação analítica

O método desenvolvido foi aplicado para determinar Cr e Ti em quatro amostras de sedimento coletadas em regiões próximas a mangues na cidade de Florianópolis, Santa Catarina. Os resultados obtidos pelo método proposto foram comparados com resultados obtidos por um método tradicional, que consistiu de digestão ácida assistida por microondas e análise por ICP-MS. Os dados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Comparação entre os resultados obtidos pela determinação simultânea de Cr e Ti pelo método proposto e por digestão ácida seguida de análise por ICP-MS. Resultados expressos como média \pm desvio padrão (n=3).

Amostra	Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$		Ti, mg g^{-1}	
	HR-CS ETAAS	ICP-MS	HR-CS ETAAS	ICP-MS
Sedimento 1	54,9 \pm 0,6	54,7 \pm 6,4	5,8 \pm 0,2	5,2 \pm 0,4
Sedimento 2	47,7 \pm 2,3	45,6 \pm 0,9	5,3 \pm 0,5	5,1 \pm 0,1
Sedimento 3	39,6 \pm 3,6	38,0 \pm 1,0	6,2 \pm 0,5	6,4 \pm 0,1
Sedimento 4	40,2 \pm 0,8	40,9 \pm 0,6	5,6 \pm 0,5	5,1 \pm 0,1

A análise da Tabela 11 demonstra que não há diferenças significativas para as concentrações de Cr e Ti determinados pelas duas abordagens.

A triplicata da amostra 1, após ser analisada, foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado por HR-CS ETAAS para avaliar a partição dos analitos entre a fase aquosa e a fase particulada da suspensão. A concentração de Cr no sobrenadante foi de $53 \pm 1\%$ da concentração total presente na amostra, e de Ti foi $14 \pm 1\%$. Como a partição dos analitos representa a quantidade de analito extraído durante o procedimento de preparo da suspensão, quanto maior este valor, maiores poderão ser as precisões. Assim, para Cr são observadas melhores condições e seriam esperadas precisões melhores do que para Ti, e isso se confirma para as quatro amostras analisadas.

O Ti é um elemento presente em grande quantidade em minerais e sedimentos, sendo que o interesse da sua determinação em sedimentos é principalmente devido ao fato de que ele pode ser usado como um padrão em cálculos de fatores de enriquecimento de outros elementos químicos (Sudon e St. Arnaud, 1971). Já o Cr, é um metal perigoso, sendo que o Canadian Council of Ministers of the Environment atribui concentrações para as quais acima destas é esperado que efeitos adversos ocorram com frequência, onde esta concentração é estabelecida como $52,3 \mu\text{g g}^{-1}$ para sedimentos de origem marinha (CCME, 1998). Considerando este valor limite e as concentrações determinadas nas amostras de sedimento, apenas a amostra 1 ultrapassou este valor.

5.4 Conclusões parciais

Amostras de sedimento costumam ser difíceis de serem preparadas para análise; contudo, empregando o método proposto para a determinação simultânea de Cr e Ti, resultados com boa precisão e exatidão foram obtidos, com um procedimento de preparo mais simples e rápido.

6. Determinação de Be, Cd e Pb em amostras de PM₁₀ por HR-CS ETAAS com análise direta de sólidos

6.1 Objetivos específicos

- Promover a determinação de Be, Cd e Pb em amostras de MPA por análise direta de sólidos em HR-CS ETAAS;
- otimizar o programa de temperaturas, bem como uso de modificador para a determinação de Be, Cd e Pb em amostras de MPA;
- investigar potenciais interferências espectrais para a determinação de Be, Cd e Pb em amostras de MPA por análise direta de sólidos;
- investigar a técnica de calibração adequada para a determinação de Be, Cd e Pb em amostras de MPA;
- Verificar a exatidão do método por comparação com técnica alternativa;
- Promover aplicação analítica.

6.2 Procedimento experimental

6.2.1 Instrumentação

A instrumentação empregada é a mesma descrita nas seções 4.1.1 e 5.1.1, acrescida do módulo automático de introdução de amostras sólidas modelo SSA 600 (AnalytikJena AG, Jena, Alemanha).

6.2.2 Reagentes, soluções e amostras

Foram usados HNO₃ 65% (m/m) e HCl 30% (m/m) (Vetec, Rio de Janeiro, RJ) para o preparo das suspensões e nas digestões, e H₂O₂ 30% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi usado como reagente auxiliar nas digestões. Padrões de Be, Cd e Pb 1000 mg L⁻¹ (SpecSol) foram utilizados para preparar as soluções de calibração. Uma solução de Pd e Mg 10 g L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi usada como modificador. Também como modificador, foi usado ZrOCl₂ (SPEX, Eddison, EUA) para preparar a solução. Foi utilizada a amostra de referência certificada de partículas de escape veicular NIES 8 (Onogawa, Japão). Amostras de material particulado atmosférico foram coletadas em uma área urbana da cidade de Florianópolis/SC, localizada dentro do Campus da Universidade Federal de Santa Catarina, usando um amostrador de grande volume (Energética, Rio de Janeiro).

6.2.3 Preparo das amostras

As amostras de MP foram coletadas adequadamente em filtros de fibra de vidro segundo norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR 13412), com tempo de 24 h de amostragem e cerca de 1600 m³ de ar amostrado. Após o acondicionamento, os filtros foram cortados e um quarto do filtro foi homogeneizado em moinho de bolas a uma frequência de 30 Hz.

Para as medidas empregando a análise direta de sólidos, foram pesadas massas entre 0,08 e 0,6 mg diretamente na microbalança do equipamento, e logo introduzidas no HR-CS ETAAS.

Para comparação de resultados, foram realizadas análises por ICP-MS, com preparo de amostras por extração ácida assistida por microondas. Foram pesados cerca de 100 mg de amostra moída, diretamente nos frascos do microondas, em triplicata, onde se empregou um meio ácido contendo as proporções 4:1:1 mL de HNO₃, HCl e H₂O₂, respectivamente. Após a extração, as amostras foram avolumadas para 30 mL com água ultrapura. O programa de temperatura utilizado consistiu nas seguintes etapas: de 25 a 80°C em 2 minutos, de 80 a 210°C em 15 minutos, e a temperatura mantida em 210°C por 20 minutos (Almeida *et al.*, 2013). As condições operacionais do ICP-MS foram as mesmas descritas na Tabela 8.

Para as análises, as curvas de calibração foram construídas a partir de padrões analíticos concentrados, diluídos com água em meio de HNO₃ 0,28 mol L⁻¹. O programa de temperaturas otimizado para as condições das determinações de Be, Cd e Pb por HR-CS ETAAS está apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Programa de temperaturas empregados para a determinação de Be, Cd e Pb.

Estágio	Temperatura/°C	Rampa/°C s ⁻¹	Permanência/s
Secagem I	130	5	10
Secagem II	150	10	30
Pirólise	1200 ^a /800 ^b /1000 ^c	300	10
Auto zero	1200 ^a /800 ^b /1000 ^c	0	5
Atomização	2600 ^a /1800 ^b /2300 ^c	1500	7 ^a /8 ^b /6 ^c
Limpeza	2700	500	4

^a Be; ^bCd e ^cPb;

* Em todas as etapas foi adotada uma vazão interna de Ar de 2,0 L min⁻¹, exceto na atomização, quando a vazão foi interrompida.

6.3 Resultados e discussões

6.3.1 Otimização do programa de temperaturas e de uso de modificador

O programa de temperaturas foi otimizado, com a absorvância integrada normalizada em função da temperatura, para uma dada amostra de PM₁₀. Entretanto, esta variação também foi realizada com o uso de modificadores químicos, visando sempre uma condição de maior sensibilidade, assim como um perfil de sinal bem definido.

Para o Be, foi avaliado o uso do modificador permanente Zr, conforme recomendação de Castro *et al.* (2009). Já para Cd e Pb foi avaliado apenas o uso de modificador na forma de solução contendo Pd e Mg, ambos em 1,0 g L⁻¹. Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram as condições ótimas do programa de temperaturas escolhidas e a Figura 11 apresenta as curvas das temperaturas de pirólise e de atomização.

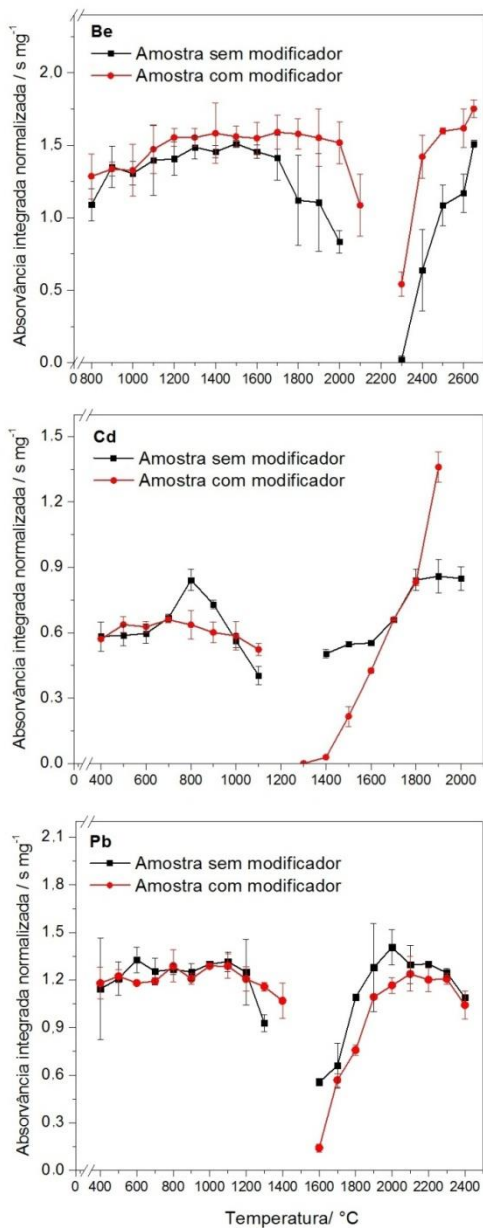


Figura 11. Curvas de pirólise e atomização obtidos para uma amostra de PM₁₀ sem e com uso de modificador químico (Zr para Be e Pd/Mg para Cd e Pb), considerando o sinal normalizado em relação à massa.

Para Be foi escolhida a condição em que emprega Zr como modificador, devido à obtenção de um perfil mais curto do sinal transiente, mas também devido ao aumento da vida útil dos materiais de grafite. Já para Cd e Pb, optou-se por utilizar uma solução de Pd e Mg $1,0 \text{ g L}^{-1}$, devido ao melhoramento do perfil do sinal, sem consequente melhoria de sensibilidade. Na Figura 12, que mostra o espectro tridimensional obtido para a análise de uma amostra de PM_{10} com e sem o uso do modificador, a condição para Cd e Pb sem uso de modificador apresenta sinais que indicam a existência de diferentes mecanismos de atomização, sendo que ocorrem de forma que parte do analito vai sendo liberado para a fase vapor de forma lenta, acarretando em sinais pouco simétricos. Com isso, para Cd e Pb, a interação com o modificador proporcionou um mecanismo de atomização que produziu sinais transientes bem definidos, o que indica a uniformização do processo de atomização.

Para Cd, sem uso de modificador, o sinal normalizado permaneceu praticamente constante na faixa de 1800 a 2000°C, mas na temperatura mais alta, de 2000°C, já houve aparecimento de fundo estruturado que configura a absorção molecular. Avaliando a Figura 11 para Cd, é possível notar que na temperatura de atomização de 1900 °C com o uso de modificador o sinal cresce expressivamente, mas esse aumento do sinal não representa ganho de sensibilidade. O que realmente acontece é que a partir de 1900°C com uso de modificador, é favorecida a formação de moléculas que também absorvem a energia eletromagnética nesta região do espectro, e com isso, já é verificada a presença de fundo estruturado, como mostra a Figura 13.

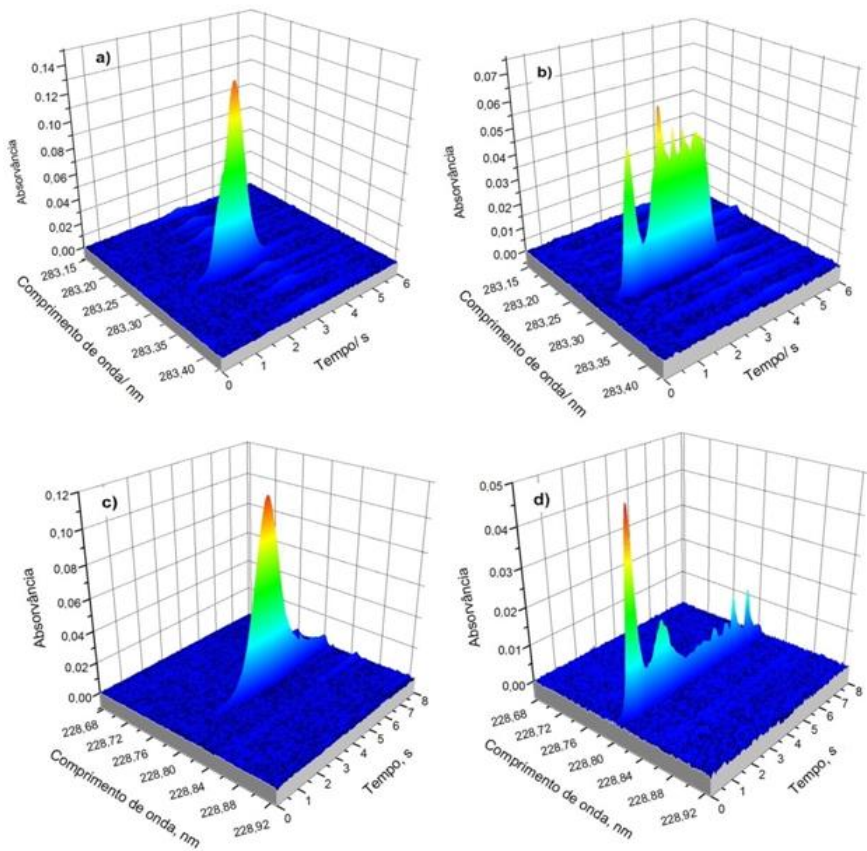


Figura 12. Espectros tridimensionais obtidos para a análise de uma amostra de PM_{10} nas condições do programa de temperaturas descrito na Tabela 12, para a) Pb com modificador, b) e sem modificador; c) e para Cd com modificador d) e sem modificador.

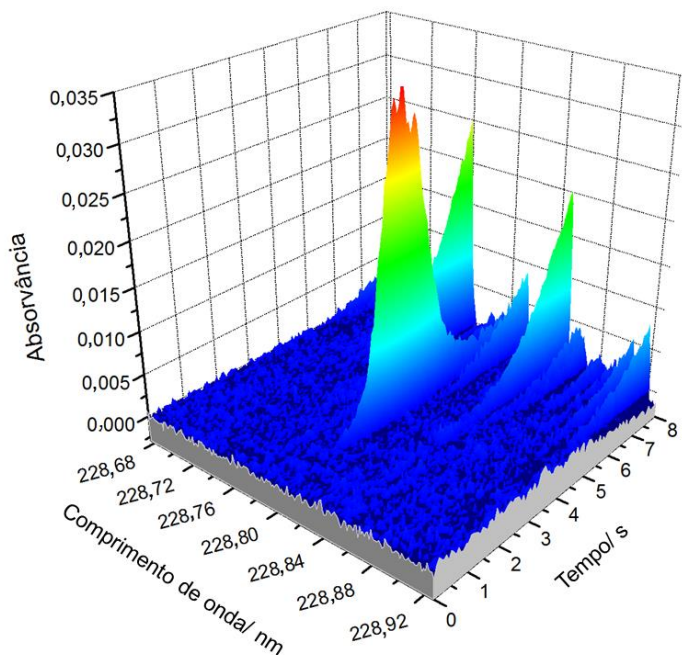


Figura 13. Gráfico obtido pela análise de uma amostra de PM_{10} para a determinação de Cd com temperatura de atomização em $1900^{\circ}C$ e uso de Pd/Mg 1 g L^{-1} como modificador químico.

6.3.2 Avaliação de potenciais interferências

As linhas principais de absorção para os três elementos estudados se encontram na região do ultravioleta, onde há uma maior possibilidade de interferências causadas pela absorção da radiação por moléculas (Welz e Sperling, 1999).

Para a linha de Be, em $234,8610\text{ nm}$, pode haver interferências espectrais causadas por CS, OH e SiO. Entretanto, a molécula de SiO é mais crítica devido ao fato da amostra conter altas concentrações de silício. A Figura 14 mostra um espectro tridimensional obtido através da análise de uma amostra de PM_{10} que demonstra o fundo estruturado causado pela presença de SiO.

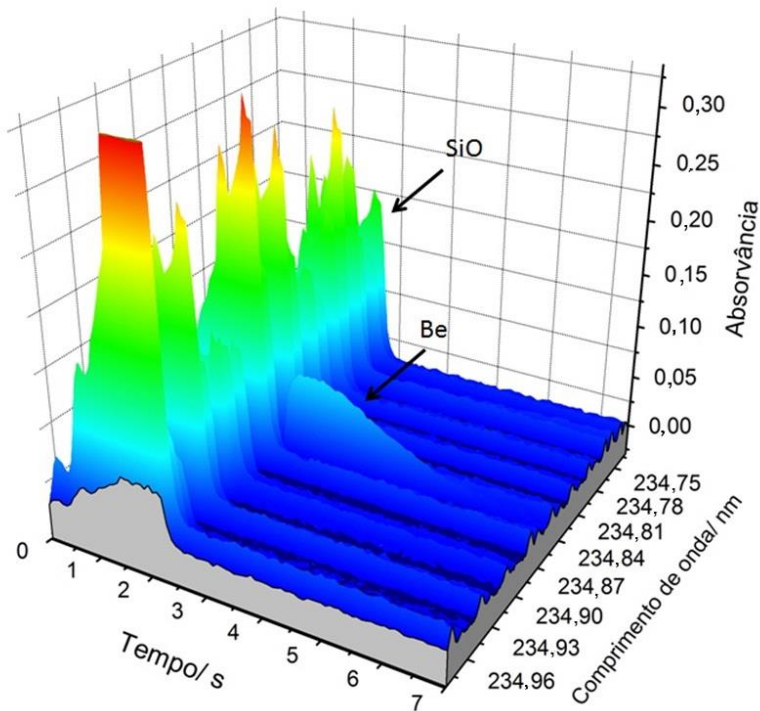


Figura 14. Espectro tridimensional obtido pela análise de uma amostra de PM_{10} na condição do programa de temperatura descrito para Be na Tabela 13, mostrando o fundo estruturado causado pela presença de SiO nas condições de análise.

A Figura 14 permite observar o perfil de absorção para o analito e para o possível interferente, SiO. Em princípio, o espectro apresentado parece demonstrar que o SiO é um interferente para Be; entretanto, o método constou do uso de três pixels para definir o volume de absorção, sendo estes pixels fixados sobre o ponto onde a absorvância é máxima. Contudo, observando a Figura 15, é possível inferir que o comprimento de onda central do Be coincide com um mínimo do espectro do SiO. Dessa forma, como mostra a Figura 16, analisando os pixels integrados para obter a absorvância, observa-se que o ponto de mínimo do sinal de SiO não causa efeito para os três pixels que integram o volume de

absorção para Be, pois nessa estreita região, definida por 3,9 pm, não ocorre absorção por parte das moléculas de SiO. Com isso, uma conclusão importante é que para a determinação de Be em amostras de material particulado coletadas sobre filtros de fibra de vidro, a HR-CS AAS é adequada para promover essa aplicação sem interferências, mas para equipamentos de fonte de linhas essa aplicação pode não ser possível.

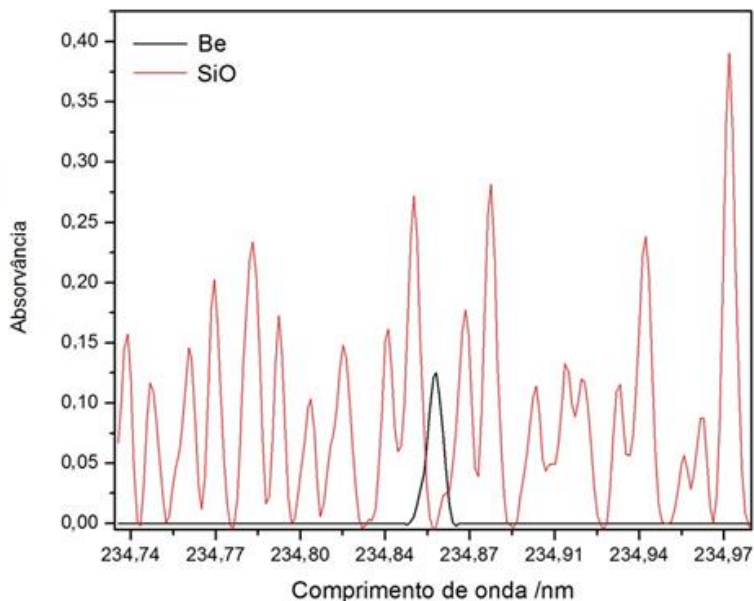


Figura 15. Espectro das vizinhanças da linha de Be em 234,8610 nm, demonstrando a presença de fundo estruturado causado pela absorção da energia eletromagnética por moléculas de SiO.

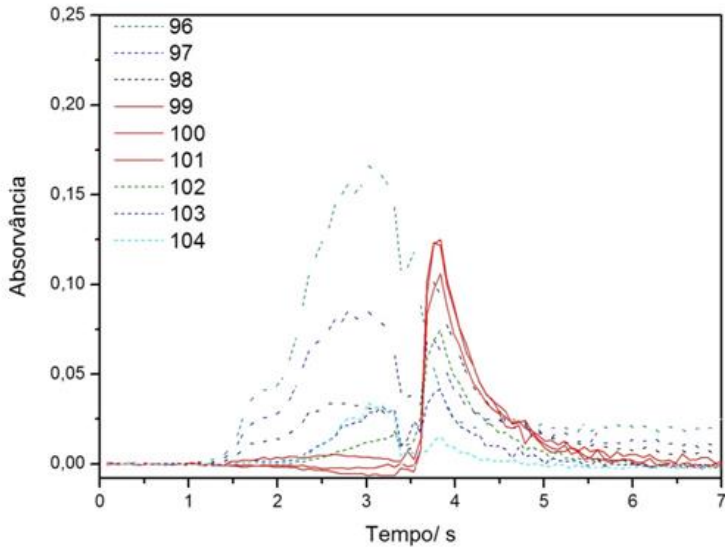


Figura 16. Sinais transientes sobrepostos para Be nas adjacências da linha central em 234,8610 nm, situada no pixel 100, obtida para amostra de PM₁₀ por SS-HR-CS AAS.

Para Cd em 228,802 nm, as possibilidades de interferência são CS, OH, PO e SiO, mas o SiO também é a interferência mais provável, sendo que o uso de temperatura de atomização apropriada, bem como do tempo de integração, são adequados para promover uma análise sem a integração do sinal dessas moléculas. Já em 1900 °C se observa a presença do espectro de SiO, como mostra a Figura 13. Já para Pb, optou-se por empregar a linha 283,306 nm por esta ser uma linha com sensibilidade adequada e menos suscetível a interferências. Dessa forma, para o método proposto não há problemas causados por interferências espectrais para Pb.

6.3.3 Avaliação da estratégia de calibração

Foram realizados estudos para verificar se a calibração contra padrões aquosos seria adequada para ser empregada na determinação de Be, Cd e Pb por SS-HR CS AAS. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 13.

Para Be, Cd e Pb, foram construídas curvas de calibração empregando simulação de matriz, consistindo na pesagem de massas semelhantes de um filtro de fibra de vidro “branco”, com adição dos padrões adequados. As massas empregadas foram de $0,330 \pm 0,030$ mg. Também foi usada uma amostra de referência certificada de material de escape veicular (NIES 8) para a calibração sólida, mas este só foi usado para Cd, visto que para Pb a concentração no material é muito elevada para ser comparada no mesmo nível da calibração aquosa. Já para Be não havia material de referência com valores certificados ou informados.

Os resultados indicaram sensibilidades em relação às curvas aquosas com diferenças menores que 10%, indicando que para os três elementos a calibração aquosa é adequada, o que representa uma considerável vantagem para o método devido à simplificação do processo.

Tabela 13. Comparação entre as diversas formas de calibração.

	Calibração	Inclinação (s pg⁻¹)	Faixa de calibração (pg)	R²
Be	Aquosa	0,0111	25 – 125	0,996
	Simulação de matriz	0,0117	12 – 125	0,993
Pb	Aquosa	0,0003	250 – 750	0,996
	Simulação de matriz	0,0003	250 – 750	0,995
Cd	Aquosa	0,0043	25 – 120	0,998
	Simulação de matriz	0,0047	25 – 120	0,997
	Sólida com NIES 8	0,0040	31 – 157	0,993

6.3.4 Parâmetros de mérito analítico

O LOD foi calculado como a razão entre três vezes o desvio padrão de dez medidas com o forno de grafite com a plataforma vazio e a inclinação da curva de calibração, considerando uma massa média de 0,6 mg de amostra, utilizada durante as determinações. Já o LOQ foi calculado de forma semelhante ao LOD, mas considerando a razão entre dez vezes o desvio padrão de dez leituras com o forno vazio e a inclinação da curva. Para calcular o LOD e LOQ do método para Be, Cd e Pb no ar, foi considerada também uma massa média de 2,25 g do filtro de fibra de vidro com o PM₁₀ e um volume médio de ar amostrado de 1673 m³. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Limites de detecção e quantificação estimados para os métodos, em termos de concentração na amostra coletada sobre filtro de fibra de vidro (em ng g^{-1}) e em termos de concentração no ar (em ng m^{-3}).

Analito	Filtro com PM_{10} , ngg^{-1}		Ar, ng m^{-3}	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Be	1	3	0,001	0,004
Cd	1	2	0,001	0,003
Pb	3	12	0,004	0,02

Os valores de LOD encontrados pra Be, Cd e Pb foram muito baixos, apresentando-se como mais uma vantagem para o método, visto que é possível determinar níveis baixíssimos destes metais no ar, mesmo em níveis de pg m^{-3} .

As determinações de Be nas amostras de PM_{10} por SS-HR-CS ETAAS demonstraram precisões, calculadas como o desvio padrão relativo (RSD), entre 1,0 e 14,2 %, para $n=3$. Para Cd, os RSD ficaram entre 1,1 e 13,4 % e para Pb entre 0,8 e 12,7%. Estes níveis de precisão são considerados aceitáveis para procedimentos que empregam a análise direta de sólidos.

Para verificar a exatidão do método, cinco amostras de PM_{10} foram levadas a um procedimento de extração ácida assistida por microondas e depois tiveram as concentrações de Be determinadas por HR-CS ETAAS, para posterior comparação com o método por análise direta de sólidos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15. Já para Cd e Pb, as mesmas cinco amostras foram determinadas por ICP-MS e os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 15. Concentrações de Be determinadas em cinco amostras de PM_{10} empregando o procedimento proposto e por extração ácida assistida por microondas, seguida por determinação empregando HR-CS ETAAS. Concentrações expressas como Média \pm desvio padrão, em ng g^{-1} ($n=3$).

Amostra de PM_{10}	Extração e determinação por HR-CS ETAAS	Determinação por SS-HR-CS ETAAS
1	141 \pm 4	133 \pm 10
2	93 \pm 5	97 \pm 5
3	320 \pm 8	311 \pm 11
4	117 \pm 16	135 \pm 10
5	129 \pm 4	149 \pm 22

Tabela 16. Concentrações de Cd e Pb determinadas em cinco amostras de PM₁₀ empregando o procedimento proposto e por extração ácida assistida por microondas, seguida por determinação empregando ICP-MS. Concentrações expressas como Média ± desvio padrão, em ng g⁻¹ (n=3).

Amostra de PM ₁₀	Cd		Pb	
	ICP-MS	SS-HR-CS ETAAS	ICP-MS	SS-HR-CS ETAAS
1	7367 ± 275	6853 ± 253	0,92 ± 0,18	0,75 ± 0,12
2	311 ± 21	312 ± 21	0,87 ± 0,19	0,80 ± 0,14
3	325 ± 10	313 ± 11	1,95 ± 0,28	1,71 ± 0,24
4	278 ± 10	259 ± 33	53,9 ± 6,8	50,9 ± 5,6
5	6372 ± 771	6015 ± 610	4,03 ± 0,06	4,02 ± 0,79

Para as amostras analisadas por diferentes abordagens em relação ao método proposto por análise direta de sólidos, foi obtida boa concordância entre os valores obtidos, indicando a boa exatidão do método.

6.3.5 Aplicação dos métodos

Os métodos para determinação de Be, Cd e Pb foram aplicados em amostras de PM₁₀ coletadas em uma área urbana da cidade de Florianópolis, Santa Catarina, nos meses de fevereiro, abril, maio, setembro, outubro e novembro, somando um total de 28 amostras. As concentrações determinadas estão apresentadas na forma de gráficos na Figura 17, demonstrando os perfis de cada elemento em função do período amostrado. As concentrações estão apresentadas também, na Tabela A2, nos anexos.

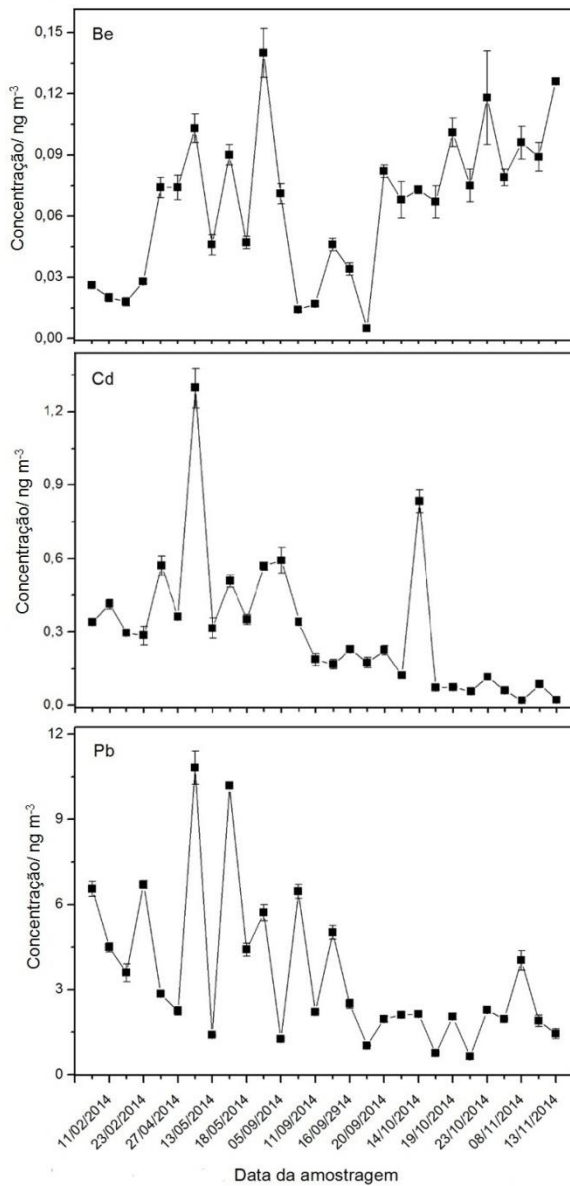


Figura 17. Gráficos dos perfis de concentração de Be, Cd e Pb em função da data de amostragem.

Para Cd e Pb, os limites adotados pela União Européia (UE) são de 5 e 500 ng m⁻³, respectivamente, estimados como a média aritmética anual (UE, 2004). Considerando as médias aritméticas do período amostrado, as concentrações médias foram de 0,31 e 3,45 ng m⁻³ para Cd e Pb, respectivamente, indicando valores bem abaixo dos limites estabelecidos pela UE. Já para Be, não há padrões estabelecidos para o ar atmosférico.

O Be é um elemento que apresenta elevada toxicidade independente da espécie química, podendo causar dermatites, ulcerações e granulomas sobre a pele (Epstein, 1967), além de causar doenças pulmonares, principalmente em casos de exposição ocupacional, que podem levar ao desenvolvimento de doenças crônicas (Maier e Newman, 1998; Newman, 1992; Maier *et al.*, 2003). Os outros metais, Cd e Pb, são conhecidos poluentes, que representam riscos à saúde devido às suas propriedades carcinogênicas (Van Bree e Cassee, 2000; Gurjar *et al.*, 1996.; Vassilakos *et al.*, 2007; Melaku *et al.*, 2008). Entretanto, para os três metais determinados, foram observadas baixas concentrações.

Considerando o número de amostras analisadas, devido ao monitoramento ambiental realizado na área, a aplicação de procedimentos tradicionais de preparo de amostras seria uma etapa que teria um consumo excessivo de tempo e estes métodos poderiam levar a condições de detecção inferiores. Além disso, amostras de material particulado coletadas em filtros de fibra de vidro são difíceis de serem devidamente digeridas, sendo necessário, em muitos casos, o emprego de procedimentos de extração. Dessa forma, a abordagem adotada para a determinação por análise direta de sólidos promove determinações de forma muito rápida, para um número considerável de amostras com limites de detecção muito baixos, compatíveis com a necessidade de programas de monitoramento ambiental, e dispensa laboriosos procedimentos de preparo de amostra.

6.4 Conclusões parciais

Os métodos desenvolvidos para a determinação de Be, Cd e Pb por SS-HR-CS ETAAS têm a capacidade de fornecer resultados de forma rápida e confiável e poderão ser empregados para controle destes metais através do monitoramento de material particulado atmosférico.

Os métodos têm a vantagem de utilizar a calibração contra padrões aquosos e de serem livres de interferências nas condições

estabelecidas. Considerando as interferências para Be, os instrumentos de fonte de linhas talvez não sejam capazes de fornecer resultados livres do efeito causado pela presença de moléculas de SiO.

7. Avaliação da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua para a análise isotópica de Li

7.1 Objetivos específicos

- Otimizar o programa de temperaturas, bem como uso de modificador na determinação de Li em amostras de sedimento;
- avaliar a região espectral de absorção atômica do Li e de seus isótopos próximo a 670,8 nm;
- estabelecer linhas espectrais para a determinação dos isótopos de Li;
- comparar os resultados obtidos a partir da análise isotópica de Li por HR-CS AAS com os resultados obtidos por ICP-MS e avaliar a viabilidade da análise isotópica de Li por HR-CS ETAAS em amostras de sedimento.

7.2 Procedimento experimental

7.2.1 Instrumentação

A instrumentação empregada é a mesma descrita nas seções 4.1.1 e 5.1.1.

7.2.2 Reagentes, padrões e amostras

Foram usados HNO_3 65% (m/m) (Vetec), HF 50% (m/m) (Química Moderna), e H_2O_2 30% (m/m) (Merck) nas digestões. Soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de Li (SpecSol) e um padrão de Li com o isótopo de ^6Li enriquecido a 96,80%, foram usadas para avaliar o método e preparar as curvas de calibração. Três materiais de referência certificados de sedimento marinho, PACS-2, MESS-3 e HISS-1 (National Research Council of Canada, Ottawa, Canada) e duas amostras de rocha, JB-1a e JG-2 foram empregadas para avaliar a exatidão.

7.2.3 Preparo das amostras e análise por HR-CS ETAAS

As amostras foram preparadas por digestão ácida assistida por microondas, segundo o procedimento descrito em 5.1.3.

Para as análises por HR-CS ETAAS assumiu-se (após prévio estudo) as linhas espectrais para ^7Li como 670,7673 e para ^6Li como 670,8146 nm, com análise simultânea dos dois isótopos. O programa de

temperaturas empregado está descrito na Tabela 17. Para todas as medidas foram usados o volume de injeção de 20 μL , modo IBCm de correção de linha base e volume de absorção fixo como três pixels.

Tabela 17. Programa de temperatura aplicado no HR-CS ETAAS para a determinação simultânea dos isótopos de Li.

Etapa	Temperatura/$^{\circ}\text{C}$	Rampa/$^{\circ}\text{C s}^{-1}$	Permanência/s
Secagem I	90	5	10
Secagem II	110	5	20
Pirólise	1100	500	10
Auto zero	1100	0	5
Atomização	2650	1500	10
Limpeza	2700	500	4

*Nas etapas de secagem, pirólise e limpeza foi usado uma vazão de Ar de 2,0 L min^{-1} .

7.3 Resultados e discussões

7.3.1 Otimização do programa de temperaturas

O programa de temperaturas teve as condições de pirólise e atomização otimizadas para buscar a melhor condição de análise para Li, sendo que as otimizações foram realizadas empregando uma amostra de sedimento, considerando a linha principal do Li em 670,7845 nm. Na Figura 18 estão as curvas de pirólise e atomização para a amostra sem modificador e com o uso de W e Zr como modificador permanente.

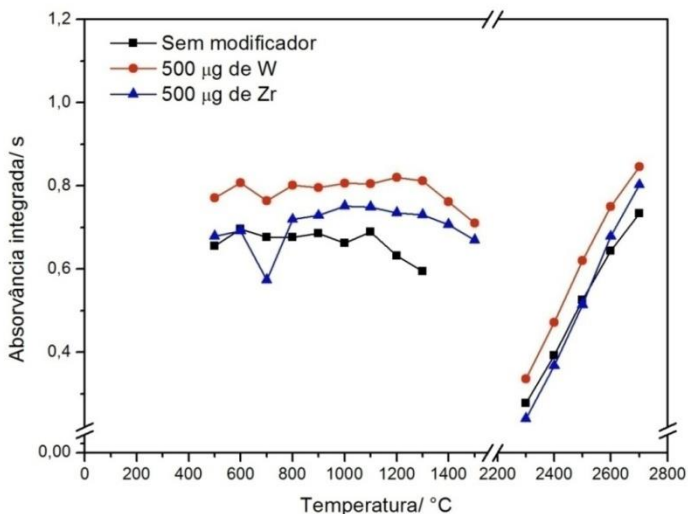


Figura 18. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Li (linha 670,7845 nm) em amostra de sedimento, sem modificador, e com W e Zr como modificadores permanentes.

O gráfico apresentado na Figura 18 mostra que a utilização dos modificadores proporcionou melhores condições de sensibilidade, onde foram observadas condições de pirólise mais elevadas e perfis de sinal mais bem definidos e com menos cauda. Dessa forma, foi adotada a utilização de W como modificador permanente, e as temperaturas de pirólise e atomização em 1100 e 2650°C, respectivamente.

7.3.2 Avaliação da viabilidade da análise isotópica de Li por HR-CSETAAS

Segundo alguns pesquisadores, os dois isótopos estáveis, ^6Li e ^7Li , poderiam ser determinados separadamente por AAS (Meier, 1982; Divis e Clark, 1978), pois ambos os isótopos exibem linhas de absorção separadas por um intervalo de 15 pm (Welz e Sperling, 1999), como mostra a Figura 2. Entretanto, como pode ser visto na Figura 2, o comprimento de onda de maior sensibilidade para ^6Li coincide com a linha de menor sensibilidade do ^7Li , e como ^7Li é o isótopo mais abundante (92,5%), a determinação de ^6Li ou de ambos os isótopos se torna difícil em AAS. Além disso, às dificuldades são somadas a falta de

resolução para a separação dessas linhas, os sistemas de correção para linha base e a imprecisão no posicionamento de componentes do monocromador.

Fazendo-se a determinação de Li empregando a linha principal do metal em 670,7845 nm por HR-CS ETAAS não é possível observar a separação de 15 pm entre os picos. Como a abundância de ${}^6\text{Li}$ é menor, isso poderia ser um empecilho na observação do perfil de absorção, e com isso, foi feita a medida de absorvância a partir de uma solução contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Li enriquecida com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^6\text{Li}$ (concentrações de ${}^7\text{Li}$ e ${}^6\text{Li}$ aproximadamente iguais). Nesse ponto, também não foi possível observar a separação entre os sinais dos dois isótopos.

De forma a investigar minuciosamente, procedeu-se com a avaliação da região espectral em que cada isótopo absorve separadamente. Primeiro, foi feita a medida de uma solução padrão com aproximadamente $9,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^7\text{Li}$ e $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^6\text{Li}$; em seguida, foi feita a medida de uma solução contendo concentrações aproximadas de $9,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^7\text{Li}$ e $10,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^6\text{Li}$ e, por último, foi feita a medida de uma solução de Li enriquecida com o isótopo de massa 6, com concentrações aproximadas de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^7\text{Li}$ e $9,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de ${}^6\text{Li}$. Os espectros de absorção para os três experimentos são apresentados na Figura 19.

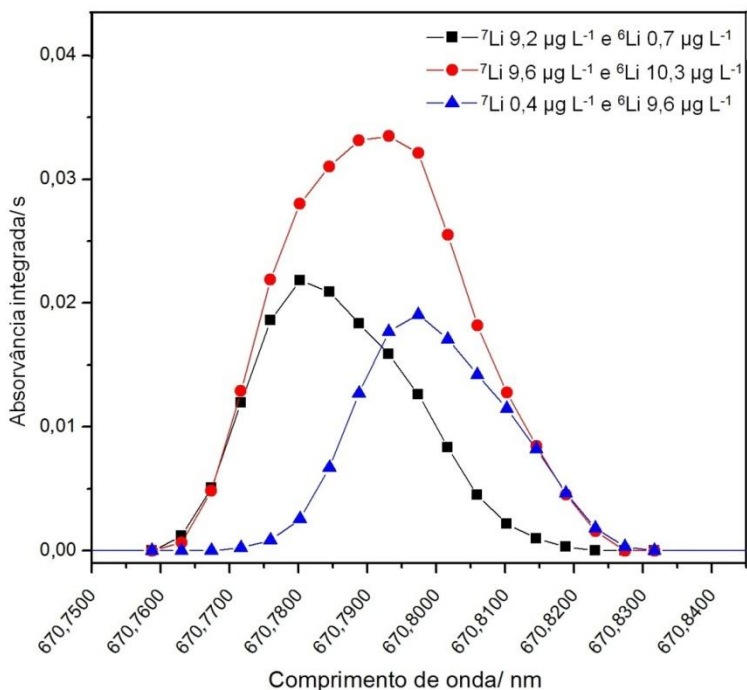


Figura 19. Espectro de absorção obtido com diferentes composições dos isótopos de Li.

Com esse experimento, visualizando o espectro de absorção para os isótopos de Li, é possível inferir que apesar da instrumentação utilizada possuir alta resolução, que poderia proporcionar a separação entre as linhas de cada isótopo, demonstrando assim, a presença de três picos, isso não foi observado. Pode haver duas explicações para isso: a primeira é a possibilidade de processos físicos estarem ocorrendo, como o efeito Doppler ou efeitos colisionais, que podem levar ao alargamento das linhas de absorção atômica; a segunda explicação é a menor capacidade de resolução do instrumento nessa região espectral, já que a largura de banda por pixel é de cerca de 4,3 pm. Entretanto, é possível observar que ambos os isótopos absorvem a energia eletromagnética em regiões espectrais distintas.

Considerando que as duas linhas de absorção do ${}^7\text{Li}$ são separadas por 15 pm (Welz e Sperling, 1999), é possível observar na Figura 19 que o máximo da linha principal deste isótopo se encontra

próximo a 670,7800 nm e a segunda linha se encontraria então, próxima a 670,7950 nm. Observando a Figura 18, verifica-se que próximo a 670,7950 nm o perfil de absorção tem uma leve deformação, o que indicaria que este seria o ponto de máximo da segunda linha de ${}^7\text{Li}$ e a linha de maior sensibilidade de ${}^6\text{Li}$. Com isso, 15 pm a partir de 670,7950 nm, em 670,8100 nm, seria o máximo de absorção para a linha menos sensível do isótopo de massa 6.

Apesar da não separação das linhas de absorção dos isótopos de Li, é possível concluir que a determinação deles é possível, visto que ${}^7\text{Li}$ e ${}^6\text{Li}$ absorvem energia eletromagnética em regiões distintas. Com isso, foram estabelecidas duas regiões respectivas à absorção atômica dos isótopos 7 e 6 em 670,7673 e 670,8146 nm, respectivamente. A escolha dessas linhas foi baseada na observação da Figura 19, levando em consideração a utilização de três pixels para definir o volume de absorção e considerando a aparente impossibilidade de enriquecimento do sinal pelo outro isótopo de Li. A utilização de apenas um pixel também foi avaliada, mas a sensibilidade é drasticamente reduzida nesta condição. Portanto, o uso de 3 pixels pareceu a alternativa mais viável. A Figura 20 mostra os perfis de absorção obtidos a partir de padrões aquosos baseados na concentração de ${}^7\text{Li}$ **a)**, e para concentrações iguais de ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ **b)**.

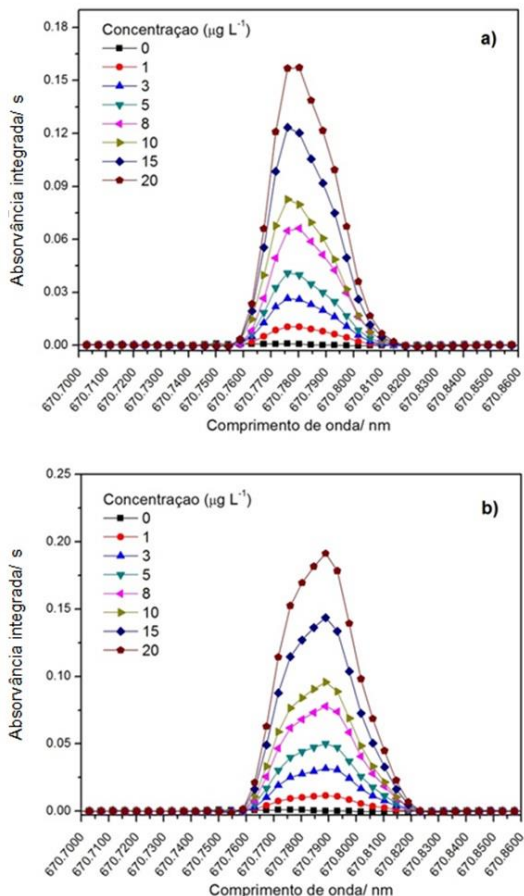


Figura 20. Espectros de absorção obtidos para os isótopos de Li usando padrão de Li (Concentrações de ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ com abundâncias isotópicas naturais) **a)** e usando concentrações de ${}^7\text{Li}$ e de ${}^6\text{Li}$ aproximadamente iguais **b).**

Foram avaliados três diferentes modos de correção de linha base, sendo eles IBC, IBCm e com referência, sendo que o modo IBCm foi o que se mostrou o mais adequado para a determinação simultânea dos isótopos de Li. A avaliação dos modos de correção se deu devido ao fato de cada modo promover, de forma diferenciada, uma suavização do espectro em relação à linha base, sendo que o modo IBC e com referência, que são aplicados comumente para correções de fundo em análises por espectrometria de absorção atômica, forçam o rebatimento

do perfil para a linha base, provocando um ajuste exagerado das adjacências. Já o modo IBCm é um modelo normalmente empregado para a correção em análises de absorção molecular, já que há um ajuste mais suave e mais apropriado para este caso.

Empregando essas condições, foram determinados os isótopos de Li de forma simultânea em amostras de sedimento, e na Tabela 18 estão apresentadas as abundâncias de ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ encontradas experimentalmente, sendo que as abundâncias naturais são aproximadamente 7,5 e 92,5%, respectivamente. Como forma de comparação, os dois isótopos também foram monitorados por ICP-MS quadrupolar. Esta comparação serviu apenas como uma base, visto que o ICP-MS quadrupolar não é a técnica mais adequada para análises isotópicas devido a problemas de imprecisão, bem como efeitos de fracionamento, que é quando os processos instrumentais levam ao enriquecimento relativo de um dos isótopos. Entretanto, os resultados obtidos pelas duas técnicas independentes demonstraram boa concordância, se considerados apenas os valores médios.

Tabela 18. Estimativa da abundância de ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ calculada experimentalmente nas amostras certificadas de sedimento marinho analisadas. Resultados expressos como porcentagem \pm desvio padrão (n=3)

Amostra	ICP-MS		HR-CS ETAAS	
	${}^6\text{Li}$, %	${}^7\text{Li}$, %	${}^6\text{Li}$, %	${}^7\text{Li}$, %
Hiss -1	7,5 \pm 0,3	92,5 \pm 4,5	7,6 \pm 0,9	93,3 \pm 6,7
Pacs-2	7,3 \pm 0,1	92,7 \pm 2,1	7,2 \pm 0,2	92,9 \pm 5,1
Mess-3	7,5 \pm 0,8	92,5 \pm 9,6	7,1 \pm 0,2	92,9 \pm 3,7

O método para determinação dos isótopos de Li também foi empregado para duas amostras de referência certificadas de rocha, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 19 e 20, para as concentrações certificadas de Li e para a estimativa da razão abundância dos isótopos determinados.

Tabela 19. Determinação de Li a partir da determinação simultânea dos seus isótopos por HR-CS ETAAS em duas amostras de referência certificadas de rocha. Resultados expressos como média \pm intervalo de confiança, para n=3 e nível de confiança de 95%.

Amostra	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Li
JB-1 ^a	10,9 \pm 2,0	8,9 \pm 0,3
JG-2	42,2 \pm 3,1	43,1 \pm 2,3

Tabela 20. Estimativa da abundância de ^6Li e ^7Li calculada experimentalmente nas amostras certificadas de rocha. Resultados expressos como porcentagem \pm desvio padrão (n=3).

Amostra	^6Li , %	^7Li , %
JB-1a	6,7 \pm 1,1	93,3 \pm 2,2
JG-2	7,0 \pm 0,2	92,8 \pm 5,3

Os resultados demonstram boa concordância com as concentrações certificadas de rocha, e a comparação com ICP-MS, na Tabela 18, também demonstra resultados satisfatórios obtidos por HR-CS ETAAS. Em relação às estimativas experimentais dos isótopos 6 e 7, há coerência entre os resultados obtidos experimentalmente e as abundâncias isotópicas naturais, sendo que a literatura revela que variações da abundância de ^6Li podem ser observadas numa faixa entre 6,77 e 9,28% em amostras minerais (Holden *et al.*, 1983).

Apesar dos resultados demonstrarem que o método para a análise isotópica de ^6Li e ^7Li é uma proposta viável, é importante frisar que as técnicas para determinações isotópicas requerem elevado nível de precisão (Chan, 2004; Tomascak *et al.*, 1999), de forma que pequenas variações das abundâncias isotópicas sejam eficientemente percebidas, sendo este um aspecto requerido para aplicações que envolvam estudos geológicos, principalmente (Tomascak *et al.*, 1999). Já no caso do método que emprega a HR-CS ETAAS, tal nível de precisão não é observado, sendo este um limitante para a utilização deste método.

Outro ponto que é problemático para as precisões é o *drift* do monocromador, sendo que o método usa linhas adjacentes da linha de absorção do Li, para os quais um pequeno desvio da referência e posicionamento do monocromador pode causar um aumento artificial de sinal para um isótopo e diminuição para outro. Este problema influencia diretamente a precisão das medidas dos dois isótopos e é difícil de ser corrigido na região espectral estudada.

Wilsche *et al.* (2009) em experimentos para a determinação de isótopos de B, também observaram problemas referentes ao *drift* do monocromador. Contudo, os pesquisadores empregaram na região próximo a 208,9 nm, um artifício de padronização interna, usando sinais de Ni e V; o que contornou o problema. Já para o caso do Li, na região em torno de 670,8 nm, não foi possível utilizar este artifício, pois não foram encontrados elementos químicos que absorvesse próximo a esta região.

7.4 Conclusões parciais

Foi avaliada a capacidade de resolução do HR-CS ETAAS e verificou-se que o instrumento não possui resolução suficiente para promover a separação entre as linhas de absorção dos dois isótopos de Li. Entretanto, foi possível mostrar que os isótopos 6 e 7 absorvem a radiação eletromagnética em regiões do espectro distintas.

O método para a determinação simultânea da razão isotópica ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ foi aplicado para amostras de sedimento e de rocha, demonstrando boa concordância com as concentrações certificadas de Li e coerência com as abundâncias naturais dos dois isótopos. Todavia, verificou-se que a precisão instrumental não é adequada para aplicações que envolvem análises isotópicas, sendo este um limitante.

8. Conclusões finais

Foram desenvolvidas metodologias para a determinação de elementos traço empregando abordagens alternativas de preparo de amostras, como a extração assistida por ultrassom, análise por suspensão e a análise direta de sólidos, levando a procedimentos simples, rápidos e com baixíssimo consumo de reagentes. Para os três procedimentos, foram demonstradas condições de análises com boa exatidão, livres de interferências nas condições estabelecidas e com limites de detecção adequados. Para a extração ácida de elementos traço assistida por ultrassom, a simplicidade do procedimento, somada à capacidade multielementar do ICP-MS levaram a uma condição de elevada frequência analítica. A determinação de Cr e Ti em amostras de sedimento pela análise de suspensão necessitou de calibração por adição de analito; entretanto, a determinação simultânea destes dois metais por HR-CS ETAAS também favorece a frequência analítica. Para a determinação de Be, Cd e Pb em amostras de material particulado coletados sobre filtros de fibra de vidro por análise direta de sólidos empregando HR-CS ETAAS, o principal problema poderia ser a possibilidade de interferências, algo que não ocorre nas condições em que o procedimento é empregado. Para os três analitos foi possível adotar a calibração empregando padrões aquosos.

A determinação da razão isotópica de ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ empregando HR-CS AAS se mostrou plausível. Todavia, o método é capaz, apenas, de promover estimativas das razões destes isótopos, visto que as características instrumentais não proporcionam condições onde se possa garantir a elevada precisão requerida para determinações de razões isotópicas.

9. Referências

Abu-Samra, A., Morris, J. S., Kortiohann, S. R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1475-1477, 1975.

Ahmed, S., Jabeen N., Rehman, E. Determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 74, p.4133-4135, 2002.

Akinyele, I. O., Shokunbi, O. S. Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for the determination of trace and heavy metals in food samples. **Food Chemistry**, v. 173, p. 682–684, 2015.

Almeida, T. S.*et al.* Optimization Method for Sequential Determination of Cu and Fe in Airborne Particulate Matter Collected on Glass Fiber Filters by Slurry Sampling FAAS. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v 24, p 700-706, 2013.

Alvarado, J., Petrola, A. Determination of cadmium, chromium, lead, silver and gold in Venezuelan red mud by atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 4, p. 411-414, 1989.

Ammann, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, p. 419-427, 2007.

Angelova, V., Ivanov, K., Ivanova, R. Effect of chemical forms of lead, cadmium and zinc in polluted soils on their uptake by tobacco. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, v. 4, v. 316–327, 2003.

Araujo, R. G. O., *et al.* Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 580-584, 2010.

- Atkinson, R. W., *et al.* Urban ambient particle metrics and health. A time series analysis. **Epidemiology**, v. 21, p. 501-511, 2010.
- Awad, T. S. *et al.* Application of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. **Food Research International**, v. 48, p. 410-427, 2012.
- Baird, C. Química Ambiental. 2^a Ed. Porto Alegre, Editora Bookman, 2002.
- Bandura, D. R., Baranov, V. I., Tanner, S. D. Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, p. 454-470, 2001.
- Batista, B. L. *et al.* Mercury speciation in seafood samples by LC-ICP-MS with a rapid ultrasound-assisted extraction procedure: Application to determination of mercury in Brazilian seafood samples. **Food Chemistry**, v. 126, p. 2000-2004, 2011.
- Batista, B. L., Rodrigues, J. L., Souza, V. C. O., Barbosa Jr., F. A fast ultrasound-assisted extraction procedure for trace elements determination in hair samples by ICP-MS for forensic analysis. **Forensic Science International**, v. 192, p. 88-93, 2009.
- Becker-Ross, H., Florek, S. V. Echelle spectrometers and charge-coupled devices. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 1361-1375, 1997.
- Becker-Ross, H., Florek, S. V., Heitmann, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – Determination of selenium and arsenic in human urine. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 137-141, 2000.
- Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Weisse, R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 355, p. 300-303, 1996.

Bendicho, C., Sancho, A. Determination of selenium in wheat flour by GFAAS using automated ultrasonic slurry sampling. **Atomic Spectroscopy**, v. 14, p. 187-190, 1993.

Birch, N. J., Robinson, D., Inie, R. A., Hullin, R. P. Lithium-6 stable isotope determination by atomic absorption spectrometry and its application to pharmacokinetic studies in man. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 30, p. 683-685, 1978.

Borgerding, M., Klus, H. Analysis of complex mixtures-cigarette smoke. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 57, p. 43-73, 2005.

Borges, D. L. G., Curtius, A. J., Welz, B., Heitmann, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.

Bouyssiere, B., Szpunar, J., Potin-Gautier, M., Lobinski, R. Sample preparation: Sample preparation techniques for elemental speciation studies, em: Cornelis, R. (Ed.), Handbook of Elemental Speciation, Techniques and Methodology, John Wiley & Sons, Inc., John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 2003, pp. 95-118.

Bryan, G. W., Langston, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v. 76, p. 89-131, 1992.

Butcher, D. J. Molecular absorption spectrometry in flames and furnaces: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 804, p. 1-15, 2013.

Cadelis, G., Tourres, R., Molinie, J. Short-term effects of the particulate pollutants contained in Saharan dust on the visits of children to the emergency department due to asthmatic conditions in Guadeloupe (French Archipelago of the Caribbean). **PLoS ONE**, 9(3):e91136, 2014.

Cal-Prieto, M. J. *et al.* Slurry sampling for direct analysis of solid material by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. **Talanta**, v. 56, p. 1-51, 2002.

Campbell, P. G. C., Tessier, A. Ecotoxicology of metals in the aquatic environment: geochemical aspects. Em: Newman, M. C., Hagoë, C. H.,

editors. **Ecotoxicology: a hierarchical treatment**. Boca Raton, FL: Lewis Publishers; 1996. p. 11–45.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 1998 (<http://st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=49,61&chapters=3>). Visualizado em 21/01/2016.

Caruso, A. J., Montes-Bayon, M. Elemental Speciation studies – new directions for trace metal analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, p. 148-163, 2003.

Carvalho, E. V., Lacerda, L. D. Heavy metals in the Guanabara bay biota: Way such low concentrations? **Ciência e Cultura**, v. 44, p. 172-177, 1992.

Castilho, I. N. B., *et al.* Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. **Talanta**, v. 88, p. 689–695, 2012.

Castro, M. A., *et al.* Determination of beryllium by electrothermal atomic absorption spectrometry using tungsten surfaces and zirconium modifier. **Analytica Chimica Acta**, v. 636, p. 158-162, 2009.

Castro, M. D. L., Priego-Capote, F. Ultrasound-assisted preparation of liquid samples. **Talanta**, v. 72, p. 321-334, 2007.

Chan, L. H. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 2662-2665, 1987.

Chan, L.-H. Mass spectrometric techniques for the determination of lithium isotopic composition in geological material, em: de Groot, P. A. **Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques**: Amsterdam, Elsevier, v. 1, p. 122-141, 2004.

Chan, L.-H., Leeman, W. P., You, C.-F. Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: Implications for modification

of subarc mantle by slab-derived fluids. **Chemical Geology**, v. 160, p. 255-280, 1999.

Chan, L.-H., Leeman, W. P., You, C.-F. Lithium isotopic composition of Central American volcanic arc lavas: Implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids: Correction. **Chemical Geology**, v. 182, p. 293-300, 2002.

Chen, M; Ma, L. Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 491-499, 2001.

Choi, M. S. *et al.* Precise determination of the lithium isotope ratio in geological samples using MC-ICP-MS with cool plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 505-509, 2013.

Choi, M. S., Shin, H. S., Kil, Y. W. Precise determination of lithium isotopes in seawater using MC-ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 274-278, 2010.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente; Resolução 03, CONAMA: Brasília, 1990.

Correia, A. W. *et al.* The effect of air pollution control on life expectancy in the United States: an analysis of 545 us counties for the period 2000 to 2007. **Epidemiology**, v. 24, p. 23–31, 2013.

Costa, L. M. *et al.* Focused-microwave-assisted acid digestion: Evaluation of losses of volatile elements in marine invertebrate samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p. 238-241, 2009.

Cubadda, F. *et al.* Changes in selenium speciation associated with increasing tissue concentrations of selenium in wheat grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 2295-2301, 2010.

D'Illio, S. *et al.* Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of As, Cr, Se and V in complex matrices? A reviews. **Analytica Chimica Acta**, v. 698, p. 6-13, 2011.

Delgado-Povedano, M. M.; Castro, M. D. L. Ultrassound-assisted analytical emulsification-extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 1-13, 2013.

Dimple, K. M. *et al.* Evaluation of sample preparation methods for the detection of total metal content using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) in wastewater and sludge. **Physics and Chemistry of Earth**, v. 1, p. 76-78, 2015.

Diociaiuti, M.*et al.* The two PM_{2.5} (fine) and PM_{2.5–10} (coarse) fractions: evidence of different biological activity. **Environmental Research**, v. 86, p. 254–262, 2001.

Divis A. F., Clark J. R. Exploration for blind ore deposits and geothermal reservoirs by lithium isotope thermometry- atomic absorption "mass spectrometry". Assoc. Explor. Geochem. Proceedings of the Seventh International Geochemical Exploration Symposium, Rexdale, Ontario, Canada: 233- 241, 1978.

Dong, H. M. *et al.* Determination of trace impurities in titanium dioxide by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 1747-1762, 1997.

Duodu, G. O., *et al.* Determination of refractive and volatile elements in sediment using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 898, p. 19-27, 2015.

Environmental Protection Agency (US EPA). Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish Advisories. USEPA, 2008. (<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/fishshellfish/techguidance>).

Environmental Protection Agency (US EPA), Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurements, vol. II, 600/4- 77-027a, Ambient Air Specific Methods, 2008.

Epstein, W. L. Granulomatous hypersensitivity. **Prog. Allergy**, v. 11,p. 36-38, 1967.

Esteban-Fernandez, D. *et al.* Double Spike isotope dilution GC-ICP-MS for evaluation of Mercury species transformation in real fish samples

using ultrasound-assisted extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 8333-8339, 2012.

Evans, E. H., Giglio, J. J., Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, p. 1-18, 1993.

Fernandes, H. M., Conti, L. F. C., Patchineelam, S. R. Na assessment of the pollution of heavy metals in Jacarepaguá Basin, Rio de Janeiro, Brazil: a statistical approach. **Environmental Technology**, v. 15, p. 87-94, 1994.

Fernández-Martínez, R. *et al.* Evaluation of different digestion systems for determination of trace mercury in seaweeds by cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 38, p. 7-12, 2015.

Föstner, U. G., Wittmann, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environmental, 2nd Ed., Springer Verlag: Berlin, 1981.

Frena, M., *et al.* A novel extraction-based procedure for the determination of trace elements in estuarine sediment samples by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 1-6, 2014

Friese, K. C., Krivan, V., Schuierer, O. Electrothermal atomic absorption spectrometry using an improved solid sampling system for the analysis of high purity tantalum powders. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1223-1233, 1996.

Friese, K.-C., Krivan, V. A solid-sampling system for a transversely heated graphite furnace and its application to trace element analysis of high-purity tantalum powders by atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53 p. 1069-1078, 1998.

Geisler, S. *et al.* Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 107, p. 11-16, 2015.

Gemenetzi, P., Moussas, P., Arditoglou, A., Samara, C. Mass concentration and elemental composition of indoor PM_{2.5} and PM₁₀ in University rooms in Thessaloniki, northern Greece. **Atmospheric Environment**, v. 17; 3195–3206, 2006.

Gilli, G. *et al.* Chemical characteristics and mutagenic activity of PM₁₀ in Torino, a Northern Italian City. **Science of the Total Environment**, v. 385, p. 97–107, 2007.

Godoy, J. M. *et al.* A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 227, 157–160, 1998.

González-Flecha, B. Oxidant mechanisms in response to ambient air particles. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 25, p. 169–182, 2004.

Güngör, H.; Elik, A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 65–70.

Gurjar, B.R., Mohan, M., Sidhu, K.S. Potential health risks related to carcinogens in the atmospheric environment in India. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 24, p. 141–148, 1996.

He, C., Morawska, L., Hitchins, J., Gilbert, D. Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3405–3415, 2004.

Hecht, S. Tobacco carcinogens, their biomarkers and tobacco-induced cancer, **Nature Reviews Cancer**, v. 3, p. 733–744, 2003.

Heitmann, U., Schütz, M., Becker-Ross, H., Florek, S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear range charge coupled device array. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 51, p. 1095–1105, 1996.

Heitmann, U., Welz, B., Borges, D. L.G., Lepri, F. G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1222–1230, 2007.

Hinds, M. W. Determination of gold, palladium and platinum in high purity silver by different solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry methods. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 48, p. 435-445, 1993.

Holden, N. E., Martin, R. L., Barnes, I. L. Isotopic compositions of elements. **Pure and Applied Chemistry**, v. 56, p. 675, 694, 1983.

Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Sons, New York, 1992. 380 p.

Jiang, H. M. *et al.* Ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace lead in water. **Clean-Soil Air Water**, v. 40, p. 438-443, 2012.

Jimenez, L. A. *et al.* Activation of NF-*Kappa* B by PM10 occurs via an iron mediated mechanism in the absence of I *Kappa* B degradation. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 166, p. 101–110, 2000.

Kennish, M. J. Heavy metals. Practical handbook of estuarine and marine pollution. CRC Press, New York, USA, pp. 524, 1997.

Kosler, J., Kucera M., Sylvester, P. Precise measurement of Li isotopes in planktonic foraminiferal tests by quadrupole ICP-MS. **Chemical Geology**, v. 181, p. 169–179, 2001.

Krivan, V., Heger, A., Hauptkorn, S. Slurry Sampling Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry for Trace-Element Analysis of High-Purity Tungsten Trioxide. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 167-174, 1998.

Kubrakova, I. V., Toropchenova, E. S. Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 68, p. 467-476, 2013.

Kurfürst, U. Instrumental requirements, analytical performance and characteristics for the analysis of solid samples by GF-AAS. **Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie**, v. 328, p. 316-318, 1987.

Kurfürst, U. *Solid Sample Analysis: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*. Ed Springer, Berlin, 1998.

La Calle, I. D. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of gold and silver from environmental samples using different extractants followed by electrothermal-atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 97, p. 93-100, 2011.

Liao, X. X., Liang, B., Li, Z. Z., Li, Y. F. A simple, rapid and sensitive ultraviolet-visible spectrophotometric technique for the determination of ultra-trace copper based on injection-ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction. **Analyst**, v. 136, p. 4580-4586, 2011.

Litheraty, P. *et al.* The role and problems of monitoring bottom sediment for pollution assessment in the coastal marine environment. **Water Science and Technology**, v. 19, p. 781-792, 1987.

Lugon-Moulin, N., *et al.* Cadmium concentration in tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) from different countries and its relationship with other elements. **Chemosphere**, v. 63, p. 1074–1086, 2006.

Luque de Castro, M. D., Luque-García, J. L. *Acceleration and Automation of Solid Sample Treatment*, Elsevier, Amsterdam, 2002.

Magalhães, C. S. *et al.* Strategies for sample preparation focusing on biomolecules determination/characterization, em: Arruda M. A. Z. (Ed.), *Trends in Sample Preparation*, Nova Science Publishers Inc., New York, 2007, pp. 245–288.

Magalhães, C. E. de C.; Arruda, M. A. Z. Amostragem de suspensões: Emprego da técnica na análise direta de amostras. *Química Nova*, v. 21, p. 459-466, 1998

Magna, T., Wiechert, U. H., Halliday, A. N. Low-blank isotope ratio measurement of small samples of lithium using multiple collector ICP-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 239, p. 67-76, 2004.

Maier, L. A. *et al.* Influence of MHC CLASS II in Susceptibility to Beryllium Sensitization and Chronic Beryllium Diseases. **Journal of Immunology**, v. 171, p. 6910, 2003.

Maier, L. A.; Newman, L. S.; Beryllium disease, in: W.N. Rom (Ed.), *Environmental and Occupational Medicine*, 3rd. Ed., Lippincott-Raven Publishers, Philadelphia, 1998, p. 1017.

Meeravali, N. N., Kumar, S. J. Rapid slurry atomization using transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium, copper, manganese and lead in biological reference materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 647-652, 1998.

Meier, A. L. Determination of lithium isotopes at natural abundance levels by atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 54, p. 2158-2161, 1982.

Meister, K, Johansson, C., Forsberg, B. Estimated short-term effects of coarse particles on daily mortality in Stockholm, Sweden. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, p. 431-436, 2012.

Melaku, S. *et al.* Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC. **Environmental Pollution**, v. 155, p. 88-98, 2008.

Mesko, M. F. *et al.* Sample preparation strategies for bioinorganic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 307, p. 123-136, 2011.

Miller-Ihli, N. J. Advances in ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 345, p. 482-489, 1993.

Miller-Ihli, N. J. Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, p. 1129-1134, 1994.

Miller-Ihli, N. J. Ultrasonic slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: analytical considerations for analysis of a high density glass material. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 431-436, 1997.

Misra, S., Froelich, P. N. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 1524-1533, 2009.

Mketo, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C. An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 201-208, 2016.

Morawska, L. *et al.* Indoor aerosols: from personal exposure to risk assessment. **Indoor Air**, v. 23, p. 462-487, 2013.

Moreda-Piñeiro, J. *et al.* As, Bi, Sb and Sn determination in atmospheric particulate matter by direct solid sampling-hydride generation-electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 71, p. 1834-1841, 2007.

Nakadi, F. V., *et al.* Chlorine isotope determination via monitoring of the AlCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry – a case study. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1531-1540, 2015.

Newman, L. S. Beryllium, in: J.B. Sullivan Jr., G.R. Krieger (Eds.), *Hazardous Materials Toxicology Clinical Principles of Environmental Health*, Williams & Wilkins, Baltimore, 1992, p. 882.

Nowka, R. *et al.* Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barites. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, p. 533-540, 1999.

Oeder, S. *et al.* Toxicity and elemental composition of particulate matter from outdoor and indoor air of elementary schools in Munich, Germany. **Indoor Air**, v. 22, p. 148-158, 2012.

Pan, K., Wang, W-X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. **Science of the Total Environment**, v. 421-422, p. 3-16, 2012.

- Pandis, S. N. *et al.* Secondary organic aerosol formation and transport. **Atmospheric Environment**, v. 26, p. 2269-2282, 1992.
- Picó, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 84-99, 2013.
- Platzner, T. I., Segal I., Halicz, L. Selected isotope ratio measurements of light metallic elements (Li, Mg, Ca and Cu) by multiple collector ICP-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 390, p. 441-450, 2008.
- Popp, M., Hann, S., Koellensperger, G. Environmental applications of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 668, p. 114-129, 2010.
- Priego-Capote, F., Luque de Castro, M. D. Ultrasound assisted digestion: a useful alternative in sample preparation. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, 299-310, 2007.
- Queiroz, P. G. M. *et al.* Composição Elemental do Material Particulado Presente no Aerossol Atmosférico do Município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, p. 1233-1239, 2007.
- Rello, L. *et al.* A dried urine spot test to simultaneously monitor Mo and Ti levels using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 81, p. 11-19, 2013.
- Resano M. *et al.* Solid sampling in the determination of precious metals at ultratrace levels. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p. 385-395, 2007.
- Resano M., Aramendia, M., Belarra, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complexes materials: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, p. 2229-2250, 2014b.

Resano, M. *et al.* On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 321-328, 2011.

Resano, M., Flórez, M. R., García-Ruiz, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current of possibilities. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 88, p. 85-97, 2013.

Resano, M., Flórez, M. R., García-Ruiz, E. Progress in the determination of metalloid and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 2239-2259, 2014.

Reyes, M. N. M., Cervera, M. L., de la Guardia, M. Determination of inorganic species of Sb and Te in cereals by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 197-203, 2011.

Riley Jr., J. E. The effects of lithium isotopic anomalies on lithium niobate. **Ferroelectrics**, v. 75, p. 59-62, 1987.

Rocha, D. L. *et al.* Greening sample preparation in inorganic analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 79-92, 2013.

Sahoo, S. K., Masuda, A. Precise determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in natural samples such as seawater. **Analytica Chimica Acta**, v. 370, p. 215-220, 1998.

Savio, M., *et al.* Determination of Pb in airborne particulate matter with a heavy matrix of silicon by SR-ETAAS. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 243-246, 2010.

Schmiedel, G., Mainka, E., Ache, H. J. Determination of molybdenum, ruthenium, rhodium and palladium in radioactive waste of the nuclear fuel cycle by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 335, p. 195-199, 1989.

Seinfeld, J., Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, Wiley: New Jersey, 1998.

Senlin, L. *et al.* The relationship between physicochemical characterization and the potential toxicity of fine particulates (PM_{2.5}) in Shanghai atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7205–7214, 2008.

Slavin, W., Manning, D. C., Carnrick, G. R. The stabilized temperature platform furnace. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, p. 137-145, 1981.

Smichowski, P. Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosol. **Talanta**, v. 75, p. 2-14, 2008.

Smith, B. W. *et al.* A laser ablation – atomic fluorescence technique for isotopically selective determination of lithium in solids. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53, p. 1131-1138, 1998.

Smith, C. J. *et al.* “IARC group 2B carcinogens” reported in cigarettes mainstream smoke. **Food and Chemical Toxicology**, v. 39, p. 183-205, 2001.

Stavrides, J. C. Lung carcinogenesis: pivotal role of metals in tobacco smoke. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 41, p. 1017-1030, 2006.

Sudom, M. D.; St. Arnaud, R. J. The use of quartz, zirconium, and titanium as indices in pedological studies. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 51, p. 385-396, 1971.

Sutton, K., Sutton, R. M. C., Caruso, J. A., Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 789 p. 85–126, 1997.

Suzuki, K. Characterization of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and

laser ablation ICP-MS. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2626–2634, 2006.

Takaku, Y., Hinds, D., Shimamura, T. em: Holland, J. G., Bandura, D. R. (Eds.), *Plasma Source Mass Spectrometry: Current Trends and Future Developments*, RSC Publishing, Cambridge, 2005, pp. 120–129.

Talio, M. C., Luconi, M. O, Fernández, L. P. Determination of nickel in cigarettes smoke by molecular fluorescence. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 486-491, 2011.

Tang, Y. J., Zhang, H. F., Ying, J. F. Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer. **International Geology Review**, v. 49, p. 374-388, 2007.

Taylor, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, p. 1273-1285, 1964.

Taylor, T. I., Urey, H. C. Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites. **Journal of Chemical Physics**, v. 6, p. 429-438, 1938.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, p. 844–851, 1979.

Thomas, R. *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker, New York, 2004. 324 p.

Tomascak, P. B. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences, em: Johnson, C. M., Beard, B. I., Albarede, F. (eds.) *Geochemistry of non-traditional stable isotope*: Washington, DC, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 55, p. 153–195, 2004.

Tomascak, P. B., Carlson, R. W., Shirey, S. B. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS. **Chemical Geology**, v. 158, p. 145-154, 1999.

Turpin, B. J. Peer reviewed: options for characterizing organic particulate matter. **Environmental Science & Technology**, v. 1, p. 76A-9A, 1999.

União Européia – Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 15 de Dezembro de 2004. Jornal Oficial da União Européia, 26 de dezembro de 2005. L. 23.

Van Bree, L., Cassee, F.R..Toxicity of Ambient Air PM10: A Critical Review of Potentially Causative PM Properties and Mechanism Associated with Health Effects. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Netherlands, 2000.

Vassilakos, Ch. *Et al.* Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM10 aerosols in the ambient air of the greater Athens area, Greece. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p.389 – 398, 2007.

Viana, G. F. S.; Garcia, K. S.; Menezes-Filho, J. A. Assessment of carcinogenic heavy metal levels in Brazilian cigarettes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 181, p. 255-265, 2011.

Vignola, F. *et al.* Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 333–336, 2010.

Wallace, L., Ott, W. Personal exposure to ultrafine particles. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 21, p. 20–30, 2011.

Walsh, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 108-117, 1955.

Walter, P. J., Chalk, S., Kingston, H. M. em: Kingston, H. M., Haswell S. J. (Editors), Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1997, pp. 55–222.

Wang W-X. Interactions of trace metals and different marine food chains. **Marine Ecology Progress Series**, v. 243, p. 295-309, 2002.

Welz, B. *et al.* High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry – What can we expect? **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 220-229, 2003.

Welz, B. *et al.* High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry – A review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, p. 327-354, 2010.

Welz, B., Sperling, M. Atomic Absorption Spectrometry. 3rd. Ed, Ed. Wiley-VHC, Weinheim, 1999.

Wiltse, H. *et al.* Estimation of boron isotope ratios using high resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 341-346, 2009.

Wizemann H. D., Niemax, K. Measurement of ⁷Li/⁶Li isotope ratios by resonant Doppler-free two-photon diode laser atomic absorption spectrometry in a low-pressure graphite furnace. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 637-650, 2000.

World Health Organization (WHO). Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2013.

Wunder, B. *et al.* Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 151, p. 112-120, 2006.

Yamaji, K. *et al.* Theoretical estimation of lithium isotopic reduced partition function ratio for lithium ions in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, p. 602-613, 2001.

Zimmerman, R. S. Indoor air quality guidelines for Pennsylvania schools. http://www.health.state.pa.us/pdf/hpa/epi/revised_indoorair.pdf (1999).

Zolfonoun, E. Determination of ⁶Li and ⁷Li abundances by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry combined with derivative spectroscopy, multivariate curve resolution and multivariate calibration

methods. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 2003-2009, 2015.

Anexos

Tabela A1. Matriz de dados utilizada na otimização multivariada das condições de preparo das suspensões de amostras de sedimento. Resposta expressa como a soma das absorvâncias médias normalizadas em relação ao maior valor, para Cr e Ti.

Experimento	HNO₃, mol L⁻¹	Tempo, min	HF, mol L⁻¹	Resposta
1	0,1	10	0	1,229
2	0,7	10	0	1,753
3	0,1	30	0	1,336
4	0,7	30	0	1,700
5	0,1	10	0,2	1,736
6	0,7	10	0,2	1,846
7	0,1	30	0,2	1,621
8	0,7	30	0,2	1,746
9	0,4	20	0,1	1,857
10	0,4	20	0,1	1,812
11	0,4	20	0,1	1,851
12	0,4	20	0,1	1,895

Tabela A2. Concentrações de Be, Cd e Pb determinadas nas amostras de PM₁₀ coletadas na cidade de Florianópolis, Santa Catarina. Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3), em ng m⁻³.

Data da coleta	Be	Cd	Pb
09/02/2014	0,026 ± 0,001	0,341 ± 0,014	6,55 ± 0,27
11/02/2014	0,020 ± 0,002	0,413 ± 0,019	4,49 ± 0,16
13/02/2014	0,018 ± 0,002	0,297 ± 0,011	3,59 ± 0,32
23/02/2014	0,028 ± 0,001	0,286 ± 0,038	6,70 ± 0,14
24/04/2014	0,074 ± 0,005	0,572 ± 0,041	2,85 ± 0,09
27/04/2014	0,074 ± 0,006	0,363 ± 0,013	2,25 ± 0,15
29/04/2014	0,103 ± 0,007	1,296 ± 0,082	10,82 ± 0,59
13/05/2014	0,046 ± 0,005	0,316 ± 0,042	1,40 ± 0,04
15/05/2014	0,090 ± 0,005	0,508 ± 0,024	10,19 ± 0,08
18/05/2014	0,047 ± 0,003	0,351 ± 0,021	4,41 ± 0,23
30/05/2014	0,140 ± 0,012	0,569 ± 0,016	5,71 ± 0,28
05/09/2014	0,071 ± 0,005	0,594 ± 0,053	1,26 ± 0,04
09/09/2014	0,014 ± 0,001	0,343 ± 0,015	6,46 ± 0,25
11/09/2014	0,017 ± 0,001	0,189 ± 0,025	2,21 ± 0,05
13/09/2014	0,046 ± 0,003	0,170 ± 0,019	5,02 ± 0,24
16/09/2014	0,034 ± 0,003	0,231 ± 0,004	2,50 ± 0,16
18/09/2014	0,005 ± 0,0002	0,177 ± 0,022	1,03 ± 0,02
20/09/2014	0,082 ± 0,003	0,227 ± 0,018	1,96 ± 0,10
12/10/2014	0,068 ± 0,009	0,124 ± 0,015	2,11 ± 0,09
14/10/2014	0,073 ± 0,002	0,833 ± 0,046	2,14 ± 0,11
16/10/2014	0,067 ± 0,008	0,072 ± 0,006	0,76 ± 0,04
19/10/2014	0,101 ± 0,007	0,075 ± 0,003	2,05 ± 0,11
21/10/2014	0,075 ± 0,008	0,057 ± 0,003	0,65 ± 0,05
23/10/2014	0,118 ± 0,023	0,116 ± 0,007	2,28 ± 0,10
02/11/2014	0,079 ± 0,004	0,061 ± 0,005	1,96 ± 0,03
08/11/2014	0,096 ± 0,008	0,020 ± 0,002	4,03 ± 0,34
09/11/2014	0,089 ± 0,007	0,086 ± 0,001	1,90 ± 0,21
13/11/2014	0,126 ± 0,001	0,021 ± 0,002	1,45 ± 0,18